

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-528420

(P2003-528420A)

(43) 公表日 平成15年9月24日 (2003.9.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 4 D 0 0 6
B 0 1 D 69/12		B 0 1 D 69/12	4 F 0 7 1
71/38		71/38	4 F 2 0 5
71/62		71/62	4 J 0 0 2
71/64		71/64	5 G 3 0 1
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 93 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-576501(P2000-576501)
(86) (22) 出願日 平成11年8月26日 (1999.8.26)
(85) 翻訳文提出日 平成13年2月28日 (2001.2.28)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 1 9 4 7 6
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 0 2 2 6 8 4
(87) 国際公開日 平成12年4月20日 (2000.4.20)
(31) 優先権主張番号 U S 9 8 1 7 8 9 8
(32) 優先日 平成10年8月28日 (1998.8.28)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 0 9 / 2 6 1 , 3 4 9
(32) 優先日 平成11年3月3日 (1999.3.3)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 フォスター・ミラー・インコーポレイテツ
ド
アメリカ合衆国、マサチューセツツ・
02254、ウォールサム、セカンド・アベニ
ュー・350
(72) 発明者 フォーマト, リチャード・エム
アメリカ合衆国、マサチューセツツ・
01519、グラフトン、シーン・マイキー
ル・ウエイ・13
(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合固体ポリマー電解質膜

(57) 【要約】

本発明は、イオン伝導性物質を相互貫入させた多孔質ポリマー基材を含む複合固体ポリマー電解質膜 (S P E M) に関する。本発明の S P E M は、燃料電池及び電気透析を含む電気化学応用に於いて有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン伝導性物質を相互貫入させた多孔質ポリマー基材を含む複合固体ポリマー電解質膜（SPEM）であって、少なくとも約100℃の温度まで実質的に熱的に安定であるSPEM。

【請求項2】 SPEMが、少なくとも約100℃から少なくとも約175℃まで安定である、請求項1記載のSPEM。

【請求項3】 SPEMが、少なくとも約100℃から少なくとも約150℃まで安定である、請求項1記載のSPEM。

【請求項4】 SPEMが、少なくとも約120℃から少なくとも約175℃まで安定である、請求項1記載のSPEM。

【請求項5】 (i) 多孔質ポリマー基材が、液晶ポリマー又は溶媒可溶性熱硬化性若しくは熱可塑性芳香族ポリマーのホモポリマー又はコポリマーを含み、そして

(ii) イオン伝導性物質が、スルホン化、ホスホン化若しくはカルボキシル化イオン伝導芳香族ポリマー又は過フッ化アイオノマーの少なくとも1種のホモポリマー又はコポリマーを含む、請求項1記載のSPEM。

【請求項6】 イオン伝導性物質を相互貫入させた多孔質ポリマー基材を含む複合固体ポリマー電解質膜（SPEM）であって、

(i) 多孔質ポリマー基材が、液晶ポリマー又は溶媒可溶性熱硬化性若しくは熱可塑性芳香族ポリマーのホモポリマー又はコポリマーを含み、そして

(ii) イオン伝導性物質が、スルホン化、ホスホン化若しくはカルボキシル化イオン伝導芳香族ポリマー又は過フッ化アイオノマーの少なくとも1種のホモポリマー又はコポリマーを含む、複合固体ポリマー電解質膜。

【請求項7】 多孔質ポリマー基材が、イオン伝導性物質を実質的に相互貫入させた微小下部構造を含む、請求項1又は6記載のSPEM。

【請求項8】 多孔質ポリマー基材が押出フィルム又は流延フィルムを含む、請求項1又は6記載のSPEM。

【請求項9】 SPEMが、少なくとも約100℃の温度まで実質的に安定である、請求項5記載のSPEM。

【請求項10】 液晶ポリマー基材が濃度転移形液晶ポリマーを含む、請求項5又は6記載のSPEM。

【請求項11】 濃度転移形液晶ポリマー基材が、ポリベンゾアゾール (PBZ) 及びポリアラミド (PAR) ポリマーの少なくとも1種を含む、請求項10記載のSPEM。

【請求項12】 ポリベンゾアゾールポリマー基材が、ポリベンゾオキサゾール (PBO)、ポリベンゾチアゾール (PBT) 及びポリベンゾイミダゾール (PBI) ポリマーの少なくとも1種のホモポリマー又はコポリマーを含み、そしてポリアラミドポリマーが、ポリパラフェニレンテレフタルアミド (PPTA) ポリマーのホモポリマー又はコポリマーを含む、請求項11記載のSPEM。

【請求項13】 熱硬化性又は熱可塑性芳香族ポリマー基材が、ポリスルホン (PSU)、ポリイミド (PI)、ポリフェニレンオキシド (PPO)、ポリフェニレンスルホキシド (PPSO)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリフェニレンスルフィドスルホン (PPS/SO₂)、ポリパラフェニレン (PPP)、ポリフェニレンキノキサリン (PPQ)、ポリアリールケトン (PK) 及びポリエーテルケトン (PEK) ポリマーの少なくとも1種を含む、請求項5又は6記載のSPEM。

【請求項14】 ポリスルホンポリマー基材が、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルエーテルスルホン (PEES)、ポリアリールエーテルスルホン (PAS)、ポリフェニルスルホン (PPSU) 及びポリフェニレンスルホン (PPSO₂) ポリマーの少なくとも1種を含み、ポリイミド (PI) ポリマーが、ポリエーテルイミド (PEI) ポリマーを含み、ポリエーテルケトン (PEK) ポリマーが、ポリエーテルケトン (PEK)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルケトン-ケトン (PEKK)、ポリエーテルエーテルケトン-ケトン (PEKKK) 及びポリエーテルケトンエーテルケトン-ケトン (PEKEKK) ポリマーの少なくとも1種を含み、そしてポリフェニレンオキシド (PPO) ポリマーが、2, 6-ジフェニルPPO又は2, 6-ジメチルPPOポリマーを含む、請求項13記載のSPEM。

【請求項15】 多孔質ポリマー基材の細孔サイズが、約10Å～約20,000Åである、請求項1又は6記載のSPEM。

【請求項16】 細孔サイズが、約10Å～約2,000Åである、請求項15記載のSPEM。

【請求項17】 細孔サイズが、約500Å～約10,000Åである、請求項15記載のSPEM。

【請求項18】 イオン伝導性物質が、約0.01S/cm～約0.50S/cmのイオン伝導度を有する、請求項1又は6記載のSPEM。

【請求項19】 イオン伝導性物質が、約0.1S/cmより大きいイオン伝導度を有する、請求項18記載のSPEM。

【請求項20】 イオン伝導芳香族ポリマーが、全芳香族イオン伝導ポリマーを含む、請求項5又は6記載のSPEM。

【請求項21】 イオン伝導芳香族ポリマーが、スルホン化、ホスホン化又はカルボキシル化ポリイミドポリマーを含む、請求項5又は6記載のSPEM。

【請求項22】 ポリイミドポリマーがフッ素化されている、請求項21記載のSPEM。

【請求項23】 スルホン化全芳香族イオン伝導ポリマーが、ポリスルホン(PSU)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリフェニレンスルホキシド(PPSO)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリフェニレンスルフィドスルホン(PPS/SO₂)、ポリパラフェニレン(PPP)、ポリフェニレンキノキサリン(PPQ)、ポリアリールケトン(PK)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリベンゾアゾール(PBZ)及びポリアラミド(PAR)ポリマーの少なくとも1種のスルホン化誘導体を含む、請求項20記載のSPEM。

【請求項24】 (i) ポリスルホンポリマーが、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルエーテルスルホン(PEES)、ポリアリールスルホン、ポリアリールエーテルスルホン(PAS)、ポリフェニルスルホン(PPSU)及びポリフェニレンスルホン(PPSO₂)ポリマーの少なくとも1種を含み、

(ii) ポリベンゾアゾール(PBZ)ポリマーが、ポリベンゾオキサゾール

(PBO) ポリマーを含み、

(i i i) ポリエーテルケトン (PEK) ポリマーが、ポリエーテルケトン (PEK)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルケトン-ケトン (PEKK)、ポリエーテルエーテルケトン-ケトン (PEEKK) 及びポリエーテルケトンエーテルケトン-ケトン (PEKEKK) ポリマーの少なくとも1種を含み、そして

(i v) ポリフェニレンオキシド (PPO) ポリマーが、2, 6-ジフェニルPPO、2, 6-ジメチルPPO及び1, 4-ポリフェニレンオキシドポリマーの少なくとも1種を含む、請求項23記載のSPEM。

【請求項25】 過フッ化アイオノマーが、ペルフルオロビニルエーテルスルホン酸のホモポリマー又はコポリマーを含む、請求項5又は6記載のSPEM。

【請求項26】 ペルフルオロビニルエーテルスルホン酸が、カルボキシル (COOH)、ホスホン (PO (OH)₂) 又はスルホン (SO₃H) 置換されている、請求項25記載のSPEM。

【請求項27】 イオン伝導性物質が、ポリスチレンスルホン酸 (PSSA)、ポリ (トリフルオロスチレン) スルホン酸、ポリビニルホスホン酸 (PVPA)、ポリアクリル酸及びポリビニルスルホン酸 (PVSA) ポリマーの少なくとも1種を含む、請求項1記載のSPEM。

【請求項28】 多孔質ポリマー基材が、置換された又は置換されていないポリベンゾアゾールポリマーの少なくとも1種のホモポリマー又はコポリマーを含み、イオン伝導性物質が、ポリスルホン (PSU)、ポリフェニレンスルホキシド (PPSO) 及びポリフェニレンスルフィドスルホン (PPS/SO₂) ポリマーの少なくとも1種のホモポリマー又はコポリマーのスルホン化誘導体を含む、請求項1又は6記載のSPEM。

【請求項29】 ポリスルホンポリマーが、ポリエーテルスルホン (PES) 及びポリフェニルスルホン (PPSU) ポリマーを含む、請求項28記載のSPEM。

【請求項30】 SPEMが、約0.02～約20Ω*cm²の比抵抗を有

する、請求項1又は6記載のSPEM。

【請求項31】 SPEMが、約 $0.2\Omega\cdot\text{cm}^2$ より小さい比抵抗を有する、請求項1又は6記載のSPEM。

【請求項32】 SPEMが、約0.1ミル～約5.0ミルの厚さを有する、請求項1又は6記載のSPEM。

【請求項33】 厚さが約1ミルである、請求項32記載のSPEM。

【請求項34】 共通溶媒中でポリマー基材とイオン伝導性物質との混合物を製造する工程及びこの混合物からコンポジット膜を流延又は押出する工程を含む、請求項1又は6記載の複合固体ポリマー電解質膜（SPEM）の製造方法。

【請求項35】 ポリマー基材とイオン伝導性物質との混合物を製造する工程及びこの混合物からコンポジットフィルムを直接、押出又は流延する工程を含む、請求項1又は6記載の複合固体ポリマー電解質膜（SPEM）の製造方法。

【請求項36】 ポリマー基材の細孔内でスルホン化反応を実施する工程を含む複合固体ポリマー電解質膜（SPEM）の製造方法であって、SPEMが、少なくとも約 100°C の温度まで実質的に熱的に安定である方法。

【請求項37】 イオン伝導ポリマーを可溶化させ、多孔質ポリマー基材にイオン伝導ポリマーを吸収させる工程を含む、請求項1又は6記載の複合固体ポリマー電解質膜（SPEM）の製造方法。

【請求項38】 ポリマー基材を製造する工程及び続いてこの基材に適切なモノマーを含浸させ、次いでインシトゥで重合させてSPEMを形成する工程を含む、請求項1又は6記載の複合固体ポリマー電解質膜（SPEM）の製造方法。

【請求項39】 請求項1又は6記載の複合固体ポリマー電解質膜を含むデバイス。

【請求項40】 デバイスが燃料電池である、請求項39記載のデバイス。

【請求項41】 燃料電池が、直接メタノール燃料電池又は水素燃料電池である、請求項40記載のデバイス。

【請求項42】 燃料電池内の電気化学反応で請求項1記載のSPEMを使用することによる、請求項41記載の燃料電池に於けるメタノールクロスオーバー

一速度の低下方法。

【請求項43】 電子デバイスに電力を供給するために燃料電池を使用する、請求項40記載のデバイス。

【請求項44】 デバイスが、膜ベース水電気分解又はクロルアルカリ電気分解のためのシステムである、請求項39記載のデバイス。

【請求項45】 デバイスが、透析、電気透析又は電気分解システムである、請求項39記載のデバイス。

【請求項46】 デバイスが、浸透気化又は気体分離システムである、請求項39記載のデバイス。

【請求項47】 デバイスが、廃水溶液から酸及び塩基を回収するための水分割システムである、請求項39記載のデバイス。

【請求項48】 デバイスが、バッテリー内の電極セパレータである、請求項39記載のデバイス。

【請求項49】 直接メタノール燃料電池内のメタノール浸透速度が、0.5Vで、約50mA/cm²より小さい等価電流密度である、請求項41記載のデバイス。

【請求項50】 イオン伝導性物質が架橋されている、請求項1又は6記載のSPEM。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

発明の属する技術分野

本発明は電気化学的用途に用いるための新規複合固体ポリマー電解質膜（SP EM）に関する。本発明の複合膜を製造するための方法も開示している。

【0002】

発明の背景

改善された出力密度を有する静かで、効率がよく、且つ軽量の電源は、軍用および商用分野両方において相当な要望がある。軍事用途には、潜水艇、水上艦船、携帯用／移動形野外発電装置、および低出力装置（すなわち、蓄電池代用品）などが挙げられるが、それらに限定されない。例えば、軍は、蓄電池の代用品としての機能を果たすことができる低領域電源（数ワットから数キロワット）を開発することに強い関心がある。商業用途には、運輸（すなわち、自動車、バス、トラックおよび鉄道）、通信、オン・サイト熱併給発電および据付発電が挙げられる。

【0003】

その他の関心は、ラジオ、カメラ一体型ビデオ、およびラップトップコンピュータなどの家庭用途に存在する。さらなる関心は、きれいで効率のよい車両に用いることができる大きな電源、すなわち高出力密度源に存在する。一般的に、据付発電が必要とされるいかなる場所にも、静かで、効率がよく、且つ軽量の電源が必要である。

【0004】

さらに、ガソリンを動力源とする内燃機関の使用は、多くの環境的、排気ガス関連問題を引き起こす。これらの環境問題に対する一つの可能な解決法は、燃料電池の使用である。燃料電池は、再生可能な燃料から誘導される化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する高効率の電気化学的エネルギー変換装置である。

【0005】

有意な研究および開発活動は、陽子交換膜燃料電池の開発に集中してきた。陽

子交換膜燃料電池は、正電極（カソード）と負電極（アノード）の間に配置されるポリマー電解質膜を有する。ポリマー電解質膜は、イオン交換ポリマー（すなわち、アイオノマー）から成る。その役割は、イオン輸送のための手段を提供し、燃料および酸化体の分子形態の混合を回避することである。

【0006】

固体ポリマー電解質燃料電池（SPEFC）は、静かで、効率がよく、且つ軽量の理想的な電源である。蓄電池は、それらの構造内部に収容された最終的には使い果たされる反応体を有するが、燃料電池は、空気および水素を用いて継続的に作動する。それらの燃料効率は高く（45から50パーセント）、それらは騒音を発せず、幅広い出力範囲（10ワットから数百キロワット）にわたって作動し、且つ設計、製造および運転が比較的容易である。さらに、SPEFCは、目下、すべての燃料電池タイプの中で最も高い出力密度を有する。さらに、SPEFCは、NO_xおよびSO_x（典型的な燃焼副生成物）などの環境に有害な排気ガスを一切生じない。

【0007】

伝統的なSPEFCは、アノードおよびカソード、各々が導電性材料によって支持される金属触媒を通常含有する二つのガス拡散電極の間に位置する固体ポリマーイオン交換膜を収容している。ガス拡散電極は、個々の反応ガス、還元ガスおよび酸化ガスに曝される。電極の一つ、電解質ポリマー膜および反応ガスを接続する二つの接合点（三相界）の各々で電気化学反応が発生する。

【0008】

燃料電池が作動している間、水素は、アノードを通して浸透し、金属触媒と相互作用して、電子と陽子を生む。電子は、導電性材料によって外部回路を通りカソードに伝えられ、一方、同時に、陽子は、イオンルートによってポリマー電解質膜を通りカソードに伝達される。電子を得、陽子と反応して水を形成するカソードの触媒部位に、酸素は浸透する。その結果、SPEFCの反応生成物は水、電気および熱である。SPEFCにおいて、電流は、イオンルートおよび電子ルートと通って同時に伝導される。SPEFCの効率は、これらの電流に対するイオンおよび電子、両方の低効率を最小化する能力に大きく依存する。

【0009】

イオン交換膜は、SPEFCにおいて極めて重要な役割を果たす。SPEFCにおいて、イオン交換膜は二つの機能を有する：（１）アノードとカソードの間のイオン伝達をもたらす電解質としての機能を果たす、（２）二つの反応ガス（例えば、 O_2 および H_2 ）のためのセパレータとしての役割を果たす。言い換えれば、イオン交換膜は、良好な陽子伝達膜としての役割を果たす一方で、燃料電池の性能を低下させるクロスオーバー現象を回避するために反応ガスに対して低透過性でもあらねばならない。これは、反応ガスが加圧下にあり、燃料電池を高温で動作させる燃料電池用途において特に重要である。

【0010】

燃料電池反応体は、それらの電子受容体または電子供与体の特性に基づいて酸化体と還元体に分類される。酸化体には、純粋な酸素、酸素含有ガス（例えば、空気）、およびハロゲン（例えば、塩素）が挙げられる。還元体には、水素、一酸化炭素、天然ガス、メタン、エタン、ホルムアルデヒド、およびメタノールが挙げられる。

【0011】

膜の陽子および水の輸送を最適化し、適切に水分を管理することも燃料電池を効率的に利用するために非常に重要である。膜の脱水は陽子伝導性を低下させ、また過剰な水は膜の膨潤を導きうる。副生成水の非効率的な除去は、ガスの出入を妨げる電極のフラジリングの原因となりうる。これらの状態の両方が、電池の性能を悪くする。

【0012】

多くの用途に関するそれらの可能性にもかかわらず、未解決の技術的問題および高い総コストのために、SPEFCは未だ商業化されていない。SPEFCの商業化に悪影響を与える主要な欠陥の一つは、今日の主要な膜および電極のアセンブリに固有の制限である。商業的に実行可能な（特に自動車用途において）SPEFCを製造するためには、使用される膜が上昇させた／高い温度（ $120^{\circ}C$ より高温）で作動して、増大した出力密度を提供しなければならず、また触媒感度を燃料の不純物に制限しなければならない。これは、オン・サイト熱併給発電

(電力に加えて高品質の廃熱)などの用途も考慮に入れている。現行の膜は、液体供給直接メタノール燃料電池中で過剰なメタノールがクロスオーバーすることを許している(実際の作動条件に依存するが、典型的には0.5Vにつき約50から200mA/cm²の電流密度の損失に相当する)。このクロスオーバーは燃料効率を悪くし、ならびに性能レベルの制限をもたらす。

【0013】

多くのポリマー電解質膜が、燃料電池における固体ポリマー電解質としての用途のために長年にわたって開発されてきた。しかし、これらの膜が、液体供給直接メタノール燃料電池および水素燃料電池に適用される時、著しい制限を有する。今日の最も進んだSPEFCにおける膜は、高温で作動するために、イオン伝導性、機械的強度、耐脱水性、薬品安定性、および燃料の不透過性(例えば、メタノールのクロスオーバー)の必要な組合わせを有していない。

【0014】

デュポン(DuPont)は、Nafion(登録商標)膜として知られる一連の過フッ素化スルホン酸膜を開発した。Nafion(登録商標)膜技術は、当該技術分野においてよく知られており、米国特許第3,282,875号および第4,330,654号に記載されている。未強化Nafion(登録商標)膜は、現在、SPEFC用途におけるイオン交換膜としてほぼ独占的に使用されている。この膜は、テトラフルオロエチレン(TFE)とフッ化過フルオロビニルエーテルスルホン基とのコポリマーから加工される。ビニルエーテルモノマーをTFEと共重合して、溶融加工可能なポリマーを形成する。一旦、所望の形になると、フッ化スルホン基は、スルホネートのイオン形態に加水分解される。

【0015】

フルオロカーボン成分とイオン群は、不相溶性または不混和性である(前者は疎水性であり、後者は親水性である)。これは、連続水とイオン「クラスタ」の形成を導く相分離をもたらす。陽子が一つのイオンクラスタから別のクラスタに「ホップ」する時、膜を通して伝導されるので、これらのクラスタの性質がポリマーの電気化学的特性を決定する。陽子の流れを確保するために、各イオン群は

、それを包囲し、クラスタを形成する最低量の水が必要である。イオン群の濃度があまりにも低い（すなわち、水和が充分でない）と、陽子の伝達は起こらないであろう。より高いイオン群濃度（または増大した水和レベル）では、陽子の伝導性は改善されるが、膜の機械的特性は犠牲になる。

【0016】

膜の温度が上昇するにつれ、膨潤力（浸透力）は、拘束力（フルオロカーボン鎖）より大きくなっていく。これによって、膜はより高い膨潤状態を取ることができるが、最終的に膜の脱水を助長することもある。温度が上昇すると過酸化物質ラジカルがより迅速に形成されるであろうが、これらのラジカルは膜を攻撃して劣化させる。さらにより高い温度（230℃）では、フルオロカーボン相が融解して、イオン領域を「溶解」させる（Nafion（登録商標）の相反転）。

【0017】

100℃より高い温度の燃料電池環境においてNafion（登録商標）膜の性能を制限するいくつかのメカニズムがある。実際に、これらの現象は、ちょうど80℃より上の温度で始まることができる。メカニズムには、膜の脱水、イオン伝導性の低下、膜中のラジカル形成（固体ポリマー電解質膜を化学的に破壊することができる）、軟化による機械強度の損失、および高い燃料透過性によって増大する寄生損失が挙げられる。

【0018】

Nafion（登録商標）膜に伴うクロスオーバー問題は、（効率および出力密度を低下させる）過剰なメタノールの伝達が起きる液体供給直接メタノール燃料電池用途において特に厄介である。メタノールのクロスオーバーは、燃料の利用効率を低下させるだけでなく、酸素カソード性能にも悪影響を及ぼし、著しく電池性能を低下させる。

【0019】

Nafion（登録商標）膜／電極は、製造するのに非常に高価でもあり、結果として、（未だ）商業的に実現可能ではない。膜のコスト削減は、SPEFCの商業化にとって非常に重要である。膜のコストはSPEFC用のNafion（登録商標）モデルから少なくとも一桁下げなければならないものと見積もって

、商業的に魅力的になってくる。

【0020】

イオン伝導膜のもう一つのタイプであるGore-Select (登録商標) (ゴア (W. L. Gore) から市販されている) は、燃料電池用途のために現在開発されている。Gore-Select (登録商標) 膜は、一連の米国特許 (米国特許第5, 635, 041号、第5, 547, 551号、および5, 599, 614号) にさらに詳述されている。

【0021】

ゴア (Gore) は、Nafion (登録商標) またはNafion (登録商標) 様イオン伝導性溶液で満たされた多孔質テフロン (Teflon) (登録商標) フィルムから成る複合膜を開示している。高いイオン伝導性およびNafion (登録商標) 膜より大きい寸法安定性を示すことが報告されているが、フィルム基材およびイオン交換材料として個々にゴアによって選択され、使用されるテフロン (登録商標) およびNafion (登録商標) は、高温のSPEFC内での作動に適さないことがある。テフロン (登録商標) は、80℃より高い温度で大幅なクリープを受け、またNafion (登録商標) および類似のアイオノマーは同じ温度より高い温度で膨潤し、軟化する。これは、特に高温および高圧において、膜中の連続チャネルを広げ、性能を劣化させる原因になり得る。

【0022】

さらに、Gore-select (登録商標) は、他の多くのタイプの過フッ素化イオン伝導膜 (例えば、アサヒカガク (Asahi Chemical) からのAciplex、日本の旭硝子 (Asahi Glass) からのFlemion (登録商標)) と同様に、Nafion (登録商標) と同じくまさに高価である。これは、これらの膜が高い割合で過フッ素化アイオノマーを使用するためである。

【0023】

SPEFCのコスト削減し、商業化の可能性へと進ませる努力において、製造するのにさほど高価でないイオン交換膜もポリマー電解質膜燃料電池における使用のために研究されてきた。

【0024】

ポリ（トリフルオロスチレン）コポリマーは、ポリマー電解質膜燃料電池において使用するための膜として研究されてきた。米国特許第5,422,411号を参照のこと。しかし、これらの膜は、機械特性およびフィルム形成特性が悪いと考えられている。さらに、これらの膜は、フッ素化ポリマーの加工における固有の難しさ故に、高価になる。

【0025】

ヘキスト（Hoechst AG）によって開発されたスルホン化ポリ（アリエーテルケトン）は、欧州特許第574,891,A2号に記載されている。これらのポリマーを第一および第二アミンによって架橋することができる。しかし、ポリマー電解質膜燃料電池において膜として用いられ、試験されると、わずかな電池性能しか観察されない。

【0026】

米国特許第3,528,858号および第3,226,361号に記載されているものなどのスルホン化ポリ芳香族に基づく系もSPEFC用の膜材料として研究されてきた。しかし、これらの材料は、SPEFC用途における使用を制限する耐薬品性および機械特性の悪さを欠点として有する。

【0027】

スルホン化ポリ（2,6-ジメチルー1,4-ポリフェニレンオキシド）単独またはポリ（フッ化ビニリデン）との配合物を含んでなる固体ポリマー膜も研究されてきた。これらの膜は、WO97/24777に開示されている。しかし、これらの膜は、過酸化物質ラジカルによる劣化を特に受けやすいことが知られている。

【0028】

上昇させた／高い温度（100℃より高温）で、燃料電池などの電気化学的用途に固体ポリマー電解質膜を用いることに固有の問題および制限は、当該技術分野において知られるポリマー電解質膜によって解決されていない。具体的には、特に高い作動温度での高イオン伝導性および高機械強度の維持、耐脱水性、ならびにその他の劣化形態は、問題を含んだままである。結果として、SPEFCの

商業化は実現されていない。

【0029】

高耐劣化性、高機械強度、および少なくとも約100℃、更に好ましくは少なくとも約120℃の温度に対して安定性を有する改善された固体ポリマー電解質膜の開発が高く望まれる。

【0030】

水素またはメタノール燃料電池における使用に適し、現在利用可能な膜に経済的な選択枝を提供する上述の特性を有する膜の開発も高く望まれる。こうした膜の開発は、さまざまな非常に多岐にわたる軍事および商業用途におけるSPEFCの使用を助長し、産業界にとっても、環境に対しても有益となろう。

【0031】

発明の要約

本発明は、当該技術分野において知られたものより相当高温、高圧下で作動することが可能である革新的な固体ポリマー電解質膜を提供する。こうした膜を製造するための方法も提供する。開発した膜製造技術は、削減されたコストで改善された性能をきわだたせる。

【0032】

本発明の中心的な目的は、以下の特性：高イオン伝導性、高耐劣化性、高機械強度、酸化および加水分解中の薬品安定性、寄生損失を制限する低ガス透過性、および高温および高圧下での安定性、を有する改善された固体ポリマー電解質膜（SPEM）を提供することである。

【0033】

本発明のもう一つの目的は、ゼロに近い導電性、寸法安定性を有する改善された固体ポリマー電解質膜、および乾燥状態、湿潤状態の両方で脆化しない膜を提供することである。

【0034】

本発明のもう一つの目的は、直接メタノール燃料電池に用いられた時、メタノールのクロスオーバーに対する耐性がある改善された固体ポリマー電解質膜を提供することである。

【0035】

本発明のもう一つの目的は、固体ポリマー電解質膜を製造する総コストを実質的に低下させて、SPEFCを商業化を可能にすることである。

【0036】

本発明のさらなる目的は、これらの固体ポリマー電解質膜を製造するために用いることができる方法を提供することである。

【0037】

本発明のもう一つの目的は、新規のポリマー基材およびイオン伝導性材料ならびにそれらの新規混合材料を提供することである。

【0038】

本発明のさらにもう一つの目的は、少なくとも100℃、好ましくは少なくとも約150℃、更に好ましくは少なくとも約175℃の温度に対して実質的に安定なSPEMを提供することである。

【0039】

フォスターミラー (Foster-Miller) は、多孔質ポリマー基材とイオン伝導性材料とを互いに浸透させて複合膜を形成することによって、燃料電池における使用に適する高性能SPEMを製造することができることを発見した。この複合イオン導電性膜は、ポリマー基材の強度および熱安定性を示すと共に、イオン伝導性材料のイオン伝導性を示すであろう。

【0040】

本発明の複合SPEMは、イオン伝導性材料と相互に浸透する多孔質ポリマー基材を含んでなる。

【0041】

本発明は、新規基材、および新規基材／イオン伝導性材料の混合材料も提供する。これらの材料を適応させ、併用して、作動条件および／または用途の範囲にわたって有用な膜を製造することができる。

【0042】

好ましいポリマー基材は、市販の低コスト出発ポリマーから、少ない厚み（好ましい実施形態において、約1ミリ未満）でさえ高い強度を有し、顕著な防シワ

性／亀裂抵抗を有し、且つ高い引裂き強度を有する薄く、実質的に欠陥のない高分子フィルムに容易に合成される。好ましいポリマー基材は、酸、塩基、ラジカルおよび溶媒（例えば、メタノール）に対して実質的に化学的な耐性があり、約50℃から300℃の温度で熱的に、また加水分解に安定である。好ましい実施形態において、ポリマー基材は、少なくとも約100℃の温度に対して熱的に、また加水分解に安定である。

【0043】

好ましいポリマー基材は、ひととき優れた機械特性（約2500psiより相当大きい引張り強度、約100%より相当小さい破断までの伸び率）、寸法安定性、および高温、高圧下であってもバリアー特性（対メタノール、水蒸気、酸素および水素）を有し、ならびにひととき優れた厚みの一様性（+／-0.2ミリが好ましい）を有する。

【0044】

好ましいポリマー基材は10Åから2000Å、更に好ましくは500Åから1000Åの気孔サイズ範囲を有し、約40%から約90%の気孔率範囲を有する。

【0045】

本発明の一部の好ましい実施形態において、SPEMのポリマー基材は、ポリベンザゾール（PBZ）またはポリアラミド（PARまたはケブラー（Kevlar）（登録商標））ポリマーなどのリオトロピック液晶ポリマーを含んでなる。好ましいベンザゾールポリマーには、ポリベンズオキサゾール（PBO）、ポリベンゾチアゾール（PBT）、およびポリベンズイミダゾール（PBI）ポリマーが挙げられる。好ましいポリアラミドポリマーには、ポリパラフェニレンテレフタルイミド（PPTA）ポリマーが挙げられる。

【0046】

その他の好ましい実施形態において、SPEMのポリマー基材は、熱可塑性または熱硬化性芳香族ポリマーを含んでなる。好ましい芳香族ポリマーには、ポリスルホン（PSU）、ポリイミド（PI）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリフェニレンスルホキシド（PPSO）、ポリフェニレンスルフィド（PP

S)、ポリフェニレンスルフィドスルホン (PPS/SO₂)、ポリパラフェニレン (PPP)、ポリフェニルキノキサリン (PPQ)、ポリアリールケトン (PK)、およびポリエーテルケトン (PEK) ポリマーが挙げられる。

【0047】

好ましいポリスルホンポリマーには、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルエーテルスルホン (PEES)、ポリアリールスルホン、ポリアリールエーテルスルホン (PAS)、ポリフェニルスルホン (PPSU)、およびポリフェニレンスルホン (PPSO₂) ポリマーが挙げられる。好ましいポリイミドポリマーには、ポリエーテルイミドポリマー、ならびにフッ素化ポリイミドが挙げられる。好ましいポリエーテルケトンポリマーには、ポリエーテルケトン (PEK)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルケトン-ケトン (PEKK)、ポリエーテルエーテルケトン-ケトン (PEEKK)、およびポリエーテルケトンエーテルケトン-ケトン (PEKEKK) ポリマーが挙げられる。

【0048】

本発明の燃料電池に使用するために好ましいイオン伝導性材料は、容易にスルホン化されるか、または市販の低コスト出発ポリマー (またはモノマー) から合成され、および膨潤可能であるが、長期間にわたって沸騰水 (100℃) またはメタノール水溶液 (50%を越える) に高不溶性である。

【0049】

好ましいイオン伝導性材料は、たとえ高温、高圧下であっても制限されたメタノール透過性 (制限されたメタノール拡散性および溶解性) を有し、酸およびラジカルに対して実質的、化学的に安定であり、且つ少なくとも約100℃の温度に対して熱的に/加水分解に安定である。好ましいイオン伝導性材料は、乾燥膜1グラムに対して10ミリグラム当量より大きい (好ましくは、1.5から2.0ミリグラム当量) のイオン交換能 (IEC) を有し、高イオン伝導性 (好ましくは、約0.01から約0.5 S/cmまで、更に好ましくは0.1 S/cmを超えるまで、または10 Ω cm未満の固有抵抗) である。

【0050】

好ましいイオン伝導性材料は、フィルムに容易にキャストされ、および／または多孔質ポリマー基材に吸収される。こうしたフィルムは、好ましくは少なくとも約100℃の温度近くでさえ耐久性があり、実質的に欠陥がなく、且つ寸法安定性（湿潤から乾燥への寸法変化が約20%未満）がある。特に好ましいイオン伝導性材料は、少なくとも約5000時間（例えば、自動車用途）、燃料電池（すなわち、 H_2/O_2 、メタノール）中での作動に耐える能力を有する。

【0051】

本発明の一つの好ましい実施形態において、SPEMのイオン導電性材料は、スルホン化、ホスホン化またはカルボキシル化したイオン導電性芳香族ポリマーを含んでなる。例えば、上に挙げた熱硬化性または熱可塑性芳香族ポリマーの少なくとも一つのスルホン化誘導体を含んでもよい。ポリベンザゾールまたはポリアラミドポリマーのスルホン化誘導体を含んでもよい。

【0052】

別の実施形態において、本発明のSPEMのイオン導電性材料は、過フッ素化アイオノマーなどの非芳香族ポリマーを含んでなる。好ましいアイオノマーには、カルボン酸、ホスホン酸またはスルホン酸置換過フッ素化ビニルエーテルが挙げられる。

【0053】

本発明に用いるためのその他の好ましいイオン伝導性材料には、ポリスチレンスルホン酸（PSSA）、ポリトリフルオロスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸（PVPA）、ポリビニルカルボン酸（PVCA）、およびポリビニルスルホン酸（PVSA）ポリマー、ならびにそれらの金属塩が挙げられる。

【0054】

本発明に用いるための基材およびイオン伝導性材料は、置換されてもよいし、非置換であってもよく、上に挙げたポリマーのホモポリマーであってもよいし、コポリマーであってもよく、またはその他の配合物であってもよい。本発明に用いるために本明細書に記載する種類の基材およびイオン伝導性ポリマーにあらゆる望ましい置換基を組み込むことができるが、一般の当業者によって容易に決定することができるように、こうした置換基が、意図したポリマーの使用に望まれ

る特性を実施的に害さないことを条件とする。こうした特性には、イオン伝導性、化学的および構造的な安定性、膨潤特性などを挙げることができる。配合物は、スルホン化（置換）ポリマーであってもよいし、置換／非置換ポリマーの配合物であってもよい。

【0055】

イオン伝導性または基材ポリマー用にポリマーを配合することの効用は、それらの各特性が最適化されることにある。単純な混合とは異なり、配合は二つの分散した成分を有する複合材料を作るのではない。むしろ、配合物は、組成物全体にわたって均一である。イオン伝導性ポリマーの場合、スルホン化ポリマーを非スルホン化ポリマーに配合して、膨潤度、耐燃料クロスオーバー性、伝導性、耐過酸化物性、加水分解安定性などを最適化することは有用である。同様に、二つのスルホン化ポリマーの配合は、個々の成分各々に対して特性を改善することができる。この概念は基材ポリマーにも拡大することができ、故に、配合によって強度、コスト、加工性、または安定性を改善することができる。

【0056】

非置換ポリマーの代表的な式は、発明の詳細な説明の最後にある表4から7に見出すことができる。

【0057】

本明細書に記載の判定基準に従って、適するポリマー基材およびイオン伝導性材料の選択した後、本発明の膜を加工する一つの好ましい方法は、以下の段階を含んでなる：イオン伝導性材料を可溶化する段階、多孔質基材膜を製造する段階、水膨潤膜の溶媒交換段階、（多孔質ポリマー基材の微細基礎構造がイオン伝導性材料と実質的に相互浸透するような）溶液浸透によって溶媒膨潤膜をイオン伝導性材料で吸収する段階。溶媒を蒸発させて乾燥すると、微孔質基材はつぶれて、ポリマー基材の微細基礎構造内にイオン伝導体を閉じ込めることとなる。吸収段階の後に、複合膜の引張り乾燥、延伸、および高温圧縮を含めてもよい。基材が機械的および化学的な安定性を提供する一方で、イオン伝導体は高陽子束通路を提供する。本発明のSPEMは、燃料電池用途において燃料（ H_2 、 O_2 およびメタノールの透過）に対するバリヤーとしての役割も果たす。

【0058】

本発明の膜を製造するもう一つの好ましい方法は、通常の溶媒中でポリマー基材とイオン伝導性材料の混合物を製造する段階、およびその混合物から複合膜をキャストする段階を含んでなる。

【0059】

これらの方法に好ましい溶媒には、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）、硫酸、リン酸、クロロスルホン酸、ポリリン酸（PPA）、およびメタンスルホン酸（MSA）が挙げられる。PPAおよびMSAは、PBO/PPSUのポリマー基材とイオン伝導性材料との混合材料用に好ましい溶媒である。

【0060】

本発明の膜を製造するもう一つの方法は、ポリマー基材の気孔をスルホン化剤でスルホン化する段階を含んでなる。

【0061】

本発明の複合膜を製造するためのさらにもう一つの方法は、基材ポリマーを製造する段階、および続いてその基材を、後でその場で重合して複合SPEMを形成する適切なモノマーに含浸させる段階を含んでなる。

【0062】

本発明の膜を製造するさらにもう一つの方法は、ポリマー基材材料とイオン伝導性材料の混合物を製造する段階、および直接その混合物から複合フィルムを押し出す段階を含んでなる。

【0063】

本発明の膜は、燃料電池、電子装置、膜に基づく水の電気分解、塩素アルカリ電気分解、透析または電気透析、透析蒸発またはガス分離用のシステムを包含する多様な電気化学装置に有用である。

【0064】

以下の説明および添付の特許請求の範囲を参照することによって、前述およびその他の本発明の目的、特徴および利点はより良く理解されるであろう。

【0065】

図面の簡単な説明

図1は、本発明の複合膜の1つのタイプの調製またはその方法を例示する概略図である。

【0066】

図2は、本発明による、Nafion（登録商標）／PBO、スルホン化RadclR（登録商標）／PBO、およびスルホン化スルフィドスルホン／PBOのICP／PBOの%乾燥時負荷量対初期ICP溶液wt%のグラフを示す。

【0067】

詳細な説明

本発明の複合膜は、今日の固体ポリマー電解質膜、具体的には、Nafion（登録商標）および他の同様な膜（例えば、Gore-Select（登録商標））のこれまでの欠点を解決することを目的とする。

【0068】

本発明は、出力密度が改善され、かつ水素燃料中の一酸化炭素に対する感受性が低下した比較的低コストの複合固体ポリマー電解質膜（SPEM）を提供する。この膜はまた、今日のNafion（登録商標）膜型燃料電池の効率を制限する水の管理問題を軽減させることができる。

【0069】

本発明の複合膜は様々な用途において用いることができる。そのような用途には、極性に基づく化学分離；電気分解；燃料電池およびバッテリー；浸透気化法；逆浸透による水精製、ガス分離；透析分離；工業的電気化学（コルアルカリ（choralkali）製造および他の電気化学的適用など）；排水溶液からの水分離ならびにその後の酸および塩基の回収；過酸触媒としての使用；例えば、酵素固定化における媒体としての使用；あるいは従来型電池における電極セパレーターとしての使用が含まれるが、これらに限定されない。

【0070】

本発明の複合SPEMは、イオン伝導性物質を浸透させた多孔性ポリマー基材を含む。多孔性のポリマー基材は、イオン伝導性物質（例えば、ポリマー）に対

する機械的、熱的、化学的および酸化的な耐久性を有する支持体として作用する。非常に大きなイオン交換能（好ましくは $\text{IEC} > 1.0 \text{ meq/g}$ ；より好ましくは $1.5 \text{ meq/g} \sim 2.0 \text{ meq/g}$ の IEC ）を有するイオン伝導性ポリマー（ICP）を本発明のSPEMにおいて使用することができる。なぜなら、ICPの強度特性は膜の物理的一体性には必要ないからである。

【0071】

多孔性のポリマー基材は、大きさが変化しない実質的に一様なチャンネルの微細構造を特徴とする（ T_g は使用温度よりも高い）。すなわち、基材材料は、燃料電池の運転温度が基材の T_g よりも低いために流動しない。イオン伝導性ポリマーは多孔性ポリマー基材の微細構造に実質的に十分に浸透する。非常に薄くすることができるこの形態は、膜を横断する効率的なプロトン輸送を促進させ、そして水の管理問題を最小限にする。結果として、偶発的な膜の脱水、寄生的な喪失およびイオン伝導性の喪失を実質的に防止することができる。

【0072】

好ましくは、熱に安定な全芳香族ポリマーが本発明の複合膜の製造において使用されるが、一般には、下記の条件を満たす任意の材料を使用することができる：低コスト、大きなイオン伝導性、電気的絶縁性、燃料電池適用における高温高压のもとでの燃料（ H_2 、 O_2 、メタノール）に対する不浸透性、酸、塩基およびフリーラジカルに対する化学的耐性、燃料電池の運転温度を超える T_g （少なくとも約 175°C が好ましい）、使用時における最小の水輸送速度、高温高压での使用時における穴あきまたは破裂に対する抵抗性、ならびに、高い運転温度でのイオン伝導性の維持。

【0073】

本発明のSPEMに好適なポリマー基材およびイオン伝導性物質に関する選択基準を下記に記載する。好ましいポリマー基材およびイオン伝導性ポリマーの構造を、この節の最後に添付された表4～表7に示す。

【0074】

好ましいポリマー基材は、市販の低コストの出発ポリマーから、わずかな厚さ（好ましくは、約1ミル未満）のときでさえ大きな強度と、顕著なしわ／亀裂抵

抗性と、大きな引張り強度とを有する薄くて、実質的に欠陥を有しないポリマーフィルムに容易に合成される。好ましいポリマー基材は、酸、塩基、フリーラジカルおよび溶媒（すなわち、メタノール）に対して実質的に化学的に耐性であり、約50℃～300℃の温度による熱および加水分解に安定である。好ましいポリマー基材は、非常に優れた機械的特性（約2500 psiをはるかに超える引張り、約100%よりもはるかに小さい破壊までの伸び）、寸法安定性、高温高圧のときでさえ（メタノール、水蒸気、酸素および水素に対する）バリア特性、ならびに非常に優れたゲージ均一性（+/-0.2ミルが好ましい）を有する。好ましい実施形態において、ポリマー基材は、少なくとも約100℃の温度に対して熱および加水分解に安定である。

【0075】

好ましいポリマー基材は、細孔サイズの範囲が10 Å～2000 Å（より好ましくは、500 Å～1000 Å）であり、多孔率の範囲が約40%～90%である。

【0076】

本発明のいくつかの好ましい実施形態において、SPEMの多孔性ポリマー基材には、ポリベンズアゾール（PBZ）ポリマーまたはポリアラミド（PARまたはKevlar（登録商標））ポリマーなどのリオトロピック液晶ポリマーが含まれる。好ましいポリベンズアゾールポリマーには、ポリベンズオキサゾール（PBO）、ポリベンゾチアゾール（PBT）およびポリベンズイミダゾール（PBI）のポリマーが含まれる。好ましいポリアラミドポリマーには、ポリパラフェニレンテレフタルアミド（PPTA）ポリマーが含まれる。上記ポリマーの構造は表4に示されている。

【0077】

他の好ましい実施形態において、SPEMの多孔性ポリマー基材には、熱可塑性または熱硬化性の芳香族ポリマーが含まれる。このような芳香族ポリマーの好ましい群を下記に示す：ポリスルホン（PSU）、ポリイミド（PI）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリフェニレンスルホキシド（PPSO）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリフェニレンスルフィドスルホン（PPS

／SO₂）、ポリパラフェニレン（PPP）、ポリフェニルキノキサリン（PPQ）、ポリアリールケトン（PK）およびポリエーテルケトン（PEK）のポリマー。

【0078】

好ましいポリスルホンポリマーには、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルエーテルスルホン（PEES）、ポリアリールスルホン、ポリアリールエーテルスルホン（PAS）、ポリフェニルスルホン（PPSU）およびポリパラフェニレンスルホン（PPSO₂）のポリマーが含まれる。好ましいポリイミドポリマーには、ポリエーテルイミドポリマーおよびフッ素化ポリイミドが含まれる。好ましいポリエーテルケトンポリマーには、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトン-ケトン（PEKK）、ポリエーテルエーテルケトン-ケトン（PEEKK）およびポリエーテルケトンエーテルケトン-ケトン（PEKEKK）のポリマーが含まれる。上記ポリマーの構造は下記の表5および表6に示されている。

【0079】

より好ましくは、多孔性のポリマー基材はPBOポリマーまたはPESポリマーを含む。最も好ましくは、多孔性ポリマー基材は、ポリ（ビスベンズオキサゾール）などのPBOポリマーを含む。

【0080】

PBOポリマーは、配向ポリマーと総称的に呼ばれるポリマー物質群の1つである。その剛直で棒状の分子構造の結果として、PBOは、極端に強くて硬いファイバーおよびフィルムが加工処理される液晶溶液を形成する。Foster-Millerは、多数の高性能適用に関して、例えば、改良型の飛行機および宇宙船において有用なマイクロ細孔性で高強度かつ高弾性の熱安定性フィルムにPBOを加工する画期的な方法の開発に初めて成功した。

【0081】

PBOポリマーが乾燥（完全に圧壊した）形態である場合、PBOポリマーは下記の特性を有する：大きな強度および寸法安定性、優れたバリア（ガス）特性、優れたしわ／亀裂抵抗性、優れた引裂き強度、ならびに優れた熱安定性および

加水分解温度安定性 ($>300^{\circ}\text{C}$)。フィルム形成プロセスには、PBOポリマーのポリリン酸溶液が一連の構造的変化を受けて、最終的な製品形態に導かれるいくつかの操作が含まれる。PBO製品を製造するための1つの基本的なプロセスは、ポリマー基材溶液（ポリマーおよび酸溶媒）の押出し成形、微細構造を固定するための凝固、酸溶媒を除くための洗浄、および交換した水を除き、ポリマーを最終製品にまとめるための（高温での）乾燥を含む。

【0082】

1つの特に好ましい実施形態において、PBOフィルムは、例えば、米国特許第4,939,235号、同第4,963,428号および同第5,288,529号（これらは参考として本明細書中に援用される）に開示されているブロープロセスを使用して押出し成形され、多軸配向化される。多軸配向度は θ を $\pm 5^{\circ}$ から 65° まで変化させることができるが、 $22^{\circ}\sim 30^{\circ}$ の配向が好ましい。

【0083】

複合膜の製造時において、下記の問題に遭遇することがある：基材フィルムの剥離、多孔性基材の内部での不十分な量のイオン伝導性物質の吸収、および／または所望するときに、適正な電極結合に必要なイオン伝導性ポリマーの平坦な外側層が維持できないこと。これらの問題は、基材への吸収時にイオン伝導性ポリマー溶液を加熱すること（これは溶液の粘度を低下させ、基材の細孔を膨張させる）、およびあまり配向化されていないフィルムを使用すること（これは基材へのより多くのイオン伝導性物質を可能にする）によって克服することができる。

【0084】

ポリマー基材の加工システムには、油圧フラスコ、押し出し機、ポンプ、カウンター回転金具（CRD）、ポーラスサイジングリング、水洗浄タンク／圧壊室、およびフィルムの巻き取りシステムが含まれる。1つの実施形態において、巻き取りシステムは3”のポーラスサイジングリングを含み、その後に直径が6”の巻き取りロールが、直径が4”のスプーラーとともに続く。多数のCRDおよび環状形態を使用することができる。

【0085】

情報が、湿潤時のフィルム厚さ、乾燥時のフィルム厚さ、延伸比、ブローアップ比、全体的なフィルム品質（縞、薄いスポット、ボイド、亀裂など）、および押出し成形システム条件について集められ、記録されている。

【0086】

それぞれの押出し成形操作から得られたPBOフィルムのサンプル（湿潤および乾燥）は、その後、引張り強度および引張り係数、泡立ち点、細孔サイズ分布、全細孔容量、ならびに平均細孔サイズについて試験される。

【0087】

興味深いことに、金具すき間が小さいほど、大きな剪断が押出し成形時に生じ、これによって、より少ない縞（欠陥）がPBOフィルムに生じることが明らかにされた。大きなブローアップ比によってもまた、改善されたフィルムが得られる。さらに、金具すき間が小さいほど、ブローアップ比が大きいほど、PBOのフィブリル配向性は、さらなる剪断が金具回転から除かれることなく増大する（しかし、ねじり応力はわずかに増大する）。

【0088】

凝固段階において、液体から固体への相転移が、非溶媒（水）がPBO溶液に拡散することによって誘導される。この相転移サイクルのときに、固体の最終構造が確立される。PBOファイバーおよびPBOフィルムの凝固段階のときに形成された構造は、直径が80 Å～100 Åの高度に配向した微細フィブリルの相互に連結された網目構造であると考えられている。そのようなフィルムは、大きな引張り特性を得るために引張り条件下で乾燥される。この乾燥プロセスのときに、PBOフィルムの微細フィブリル間の空間として存在するマイクロ細孔は、乾燥された熱処理PBOフィルムの場合、数千オングストローム（例えば、2000 Å）の大きさから10 Å未満の大きさまで大きさが実質的に収縮する。最終的な細孔サイズは、用いられる熱処理方法に非常に依存する。

【0089】

本発明に必要な多孔性のポリマー基材を形成させる際、水を網目構造から乾燥させる代わりに、水は、所望するイオン伝導性物質で置換される。

【0090】

高性能のPBO燃料電池膜が、水で膨潤させたPBOフィルムの内部の多孔にNafion（登録商標）またはポリエーテルスルホンスルホン酸などのイオン伝導性ポリマーの高濃度溶液または希薄溶液を浸透または注入することによって製造できることが発見された。例えば、凝固させたPBOフィルムにNafion（登録商標）の溶液を浸潤させた後、フィルムの細孔内のNafion（登録商標）領域（および表面の被覆）は、多孔性のPBO膜の基材によって支持されたイオン伝導性の大きなゼラチン状のNafion（登録商標）膜を形成する。そのようなSPEMは、PBOの強度および熱安定性を示し、かつ水で膨潤したNafion（登録商標）コポリマーの優れたイオン伝導性を示す。

【0091】

膜の弱さおよび高温での軟化などのNafion（登録商標）の通常見られる欠点は、圧縮に対向して支持し、そして適切な水含有量を可能にし、従って、大きなプロトン輸送を可能にする十分な多孔性を同時に提供するPBO基材によって改善される。好ましい実施形態において、基材は約40容量パーセント～約90容量パーセント（好ましくは、約70容量パーセント～約80容量パーセント）のイオン伝導性ポリマーを受け入れる。

【0092】

上記に記されているように、別の好ましいポリマー基材はPESポリマーを含む。PESは、高温（ $>175^{\circ}\text{C}$ ）で長期間の安定性を示す使用温度が高い非晶質の熱可塑性物質である。マイクロ細孔性のPES基材は、上記に議論されているような現行のNafion（登録商標）膜に固有な様々な困難を解決するために使用され得る高性能な燃料電池膜の新しいクラスを示す。

【0093】

PESは、Amoco Polymers, Inc. 社（Alpharetta, Georgia, アメリカ）から低コストで大量に容易に入手することができる。このポリマーは、現在可能な温度および圧力よりもはるかに高い温度および大きな圧力（潜在的には、約 175°C よりも高い温度および約100psiよりも大きな圧力）のもとで効率的な機能に必要とされる望ましい特性の組合せを示す。

【0094】

本発明のSPEMにおいて使用されるマイクロ細孔性のPESフィルムは、標準的なフィルムキャスト技術によって製造することができ、あるいは適切な販売元から直接購入することができる。他の好適なポリマー基材の場合のように、1つの好ましい実施形態において、PESは、適切な水混和性溶媒に所定濃度に溶解される。PESの溶液は、大きな多孔性を有するフィルムが得られるように選択される。その後、PES溶液は、例えば、厚さが約10ミルのフィルムを得るためにガラスプレートに注型される。プレートを水に浸漬することによって、ポリマーは凝固し、溶媒が浸出して、マイクロ細孔性の基材膜が水膨潤状態で形成される。イオン伝導性ポリマーを、その後、複合膜を得るために、溶媒交換プロセスを使用して、水膨潤PES基材膜のマイクロ細孔ボイドに導入することができる。あるいは、膜を最初に乾燥し、その後、気泡を除き、細孔をイオン伝導性ポリマーで満たすために真空を使用して、イオン伝導性溶液を浸潤させることができる。膜はまた、本明細書中に記載されているように押出し成形プロセスによって製造することができる。

【0095】

本発明において使用される好ましいイオン伝導性ポリマーは、容易にスルホン化されるか、あるいは市販されている低価格の出発ポリマーから合成され、そして膨潤性を有するが、沸騰水(100℃)または水性メタノール(>50%)において長時間にわたり非常に不溶性である。好ましいイオン伝導性ポリマーは、高温高圧のもとでさえ制限されたメタノール透過性(メタノールの制限された拡散性および溶解度)を有し、そして酸およびフリーラジカルに対して実質的に化学的に安定であり、少なくとも約100℃の温度に対して熱/加水分解に安定である。好ましいイオン伝導性ポリマーは、イオン交換能(IEC)が $>1.0 \text{ meq/g}$ 乾燥膜(好ましくは、 $1.5 \text{ meq/g} \sim 2.0 \text{ meq/g}$)であり、大きなイオン伝導性(好ましくは約 $0.01 \text{ S/cm} \sim 0.5 \text{ S/cm}$ 、より好ましくは約 0.1 S/cm よりも大きく、すなわち $<10 \Omega \text{ cm}$ の抵抗率)を有する。好ましいイオン伝導性ポリマーは、フィルムに容易に注型され、かつ/またはポリマー基材に容易に吸収させられる。そのようなフィルムは、少なくと

も約100℃の温度よりも高いときでさえ、耐久性があり、実質的に欠陥を有さず、そして大きさが安定している（湿潤時から乾燥時への大きさの変化が約20%未満である）。好ましいイオン伝導性ポリマーは、（例えば、自動車適用で）少なくとも約5000時間にわたる燃料電池（すなわち、 H_2/O_2 、メタノール）での運転に耐える能力を有する。

【0096】

好ましいイオン伝導性ポリマーは、フリーラジカルに対して実質的に化学的に安定である。過酸化物（ H_2O_2 ）スクリーニング試験は燃料電池の加速寿命試験として役立つ。試験は、水性のイオン伝導性膜を過酸化物／鉄の溶液に68℃で8.0時間にわたって曝すことによって長期間の燃料電池運転がモデル化される。このような条件下で、攻撃的なヒドロペルオキシド（ $HO-O-$ ）ラジカルが生成する。このラジカルが通常の H_2/O_2 燃料電池運転時に生成して、主要な膜分解機構であることが明らかにされている。

【0097】

PPSU（および本発明による他のイオン伝導性ポリマー）の長期間安定性（水性ヒドロペルオキシドラジカル）を改善する様々な方法がある。

【0098】

例えば、イオン伝導性ポリマーの安定性は、いくつかの後処理工程によって高めることができる。このような工程には下記が含まれる：（i） H^+ 型のイオン伝導性ポリマーを架橋してスルホン架橋を広げること；（ii）少量の（不溶性）酸化防止剤をイオン伝導性ポリマーに加えること；および（iii）イオン伝導性ポリマー骨格の塩素化／臭素化、それにより分解部位を減らすこと。

【0099】

架橋法は過酸化物安定性をもたらすことができ、または過酸化物安定性を高めることができる。さらに、スルホン化ポリマーを架橋してイオン伝導性ポリマーのバリア特性をさらに高めることができる様々な手法が文献に記載されている。例えば、米国特許第5,795,496号；Kerres他、「PEM燃料電池における新しいイオノマーおよびその応用」、ICE、Stuttgart、ドイツ（1996年）；およびKerres他、J. Membrane Sci.

、139:211~225(1998)を参照のこと。

【0100】

例えば、米国特許第5,795,496号には、SO₃H基(スルホン酸基)を介してイオン伝導性ポリマーを架橋して、スルホン架橋をポリマー鎖間に形成する方法が記載されている。この方法は、濃硫酸を使用してポリマー(例えば、PEEK)をスルホン化すること、フィルムのキャストリング、そして、真空下で120℃の温度にフィルムを加熱することを伴う。架橋を生じさせるのは加熱工程である。

【0101】

架橋によってバリア特性が高められるにもかかわらず、この架橋法は、イオン伝導性、水の吸着およびポリマーの膨潤性を低下させる。しかし、イオン伝導性の犠牲を最小限にするために、用いられる架橋法を調節することができる。

【0102】

添加剤の使用もまた、過酸化安定性をもたらすことができ、または高めることができる。本発明のSPEMのイオン伝導性成分においてラジカル捕捉剤として使用することができるポリマー添加剤が評価されている。この例には、Irganox1135(一級フェノール性酸化防止剤、Ciba Geigy社から市販)およびDTTDP(ジ(トリデシル)チオジプロピオナート、二級酸化防止剤、Hampshire社から市販)が含まれる。さらに、イオン導電性成分ポリマーは、加熱によって架橋され、膜の分解を遅らせることができる。

【0103】

スルホン化ポリマー(ポリマー骨格)の塩素化または臭素化もまた、イオン伝導性ポリマーの使用可能寿命を増大させるために使用することができる。活性(攻撃)部位の減少およびそのような反応の増大した電子吸引性の組合せは、膜の分解を遅らせるために有益であり得る。

【0104】

さらに、様々な方法を用いて、その性質および長期間安定性を最適化または増強するためにイオン伝導性物資を精製することができる。例えば、イオン伝導性物質(例えば、スルホン化PPSU)を溶媒(例えば、NMP)に再溶解して、

水または飽和NaCl溶液に再沈澱させることができる。これは、不均一なスルホン化イオン伝導性ポリマーが得られるスルホン化法との組合せにおいて特に有用である。詳しくは、この方法は、イオン伝導性ポリマーのスルホン化され過ぎた部分または分解された部分が効果的に除かれることが明らかにされている。

【0105】

本発明の1つの好ましい実施形態において、SPEMのイオン伝導性物質は、スルホン化(SO_3H)、ホスホン化($\text{PO}(\text{OH})_2$)またはカルボキシル化(COOH)された芳香族ポリマーを含む。ホスホン化体の例については、Solid State Ionics、97(1997)、177~186を参照のこと。カルボキシル化固体ポリマー電解質の例については、Solid State Ionics、40:41(1990)、624~627を参照のこと。例えば、イオン伝導性物質には、少なくとも1つの上記に記載された熱硬化性芳香族ポリマーまたは熱可塑性芳香族ポリマーのスルホン化誘導体を含むことができる。ポリベンゾアゾールポリマーまたはポリアラミドポリマーのスルホン化誘導体もまた含むことができる。

【0106】

スルホン化ポリマーは工業的に容易に得られないが、そのようなポリマーの合成は当業者にはよく知られており、様々な特許および刊行物において見出すことができる。例えば、米国特許第4,413,106号、同第5,013,765号、同第4,273,903号および同第5,438,082号、ならびにLinkous他、J. Polym. Sci.、第86巻、1197~1199(1998)を参照のこと。

【0107】

別の実施形態において、本発明のSPEMのイオン伝導性物質には、パーフルオロ化イオノマーなどの非芳香族ポリマーが含まれる。好ましいイオノマーには、カルボン酸、ホスホン酸またはスルホン酸で置換された置換パーフルオロビニルエーテルが含まれる。

【0108】

本発明において使用される他の好ましいイオン伝導性物質には、ポリスチレン

スルホン酸 (PSSA)、ポリトリフルオロスチレンスルホン酸、ポリビニルホスホン酸 (PVPA)、ポリビニルカルボン酸 (PVCA) およびポリビニルスルホン酸 (PVSA) のポリマーならびそれらの金属塩が含まれる。

【0109】

より好ましくは、イオン伝導性物質には、ポリフェニルスルホン (PPSU)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリイミド (PI)、ポリフェニレンスルホキシド (PPSO) およびポリフェニレンスルフィドスルホン (PPS/SO₂) のスルホン化誘導体が含まれる。これらのポリマーおよびさらなる好ましいポリマーが表7に列記されている。

【0110】

ポリマー基材の細孔へのイオン伝導性ポリマーの浸透を促進させるために、界面活性、すなわち、疎水性部分および親水性部分を有する表面活性剤を、ポリマー基材の細孔へのイオン伝導性ポリマーの浸透を促進させる際に利用することができる。このような薬剤はこの分野ではよく知られており、Triton X-100 (Rohm&Haas社 (Philadelphia, PA) から市販) を含む。

【0111】

相溶剤もまた、本発明の複合膜を製造する際に用いることができる。本明細書中で使用されている「相溶剤」は、それ以外ではそれらの混合が得られない2つ以上のポリマーの混合性を助ける薬剤をいう。例として、各成分の連結セグメントを含むブロックコポリマーが挙げられる。これには、潜在的な基材ポリマー成分および／またはイオン伝導性ポリマー成分の両方が含まれる。

【0112】

本発明のSPEMおよび方法は、ポリマー基材およびイオン伝導性ポリマーの特別な組合せによって例示されている。しかし、本発明は、何らかの特定のポリマー基材またはイオン伝導性物質に使用が限定されると解釈すべきではない。むしろ、本発明の教示は、本明細書中に示されている基準を満たす任意のポリマー基材およびイオン伝導性物質に適する。

【0113】

いくつかの異なる革新的な方法が、イオン伝導性ポリマーを浸透させたポリマー基材を提供することによって本発明の固体ポリマー電解質膜を製造するために開発されている。それぞれの方法は、N a f i o n（登録商標）（またはN a f i o n（登録商標）様の）膜を製造する現行の方法よりも低コストであり、高効率である。これらの方法は、多孔性基材膜にイオン伝導性物質を吸収させること、複合膜を汎用溶媒から注型すること、好適なポリマー基材の細孔をスルホン化して、本発明の複合SPEMにすること、イオン伝導性ポリマーを多孔性基材の細孔内において（その場で）重合すること、およびポリマー基材とイオン伝導性物質との混合物から直接複合フィルムを押出し成形することを含む。

【0114】

最初の方法では、本発明の複合SPEMを使用することの明らかな利点を実証するために、好適なイオン伝導性物質の例としてN a f i o n（登録商標）が使用される。

【0115】

最初に、所望の細孔サイズおよび細孔含有量を有する多孔性膜が、好適なポリマー基材（例えば、PESまたはPBO）を使用して作製される。注型または押出し成形のいずれかのプロセスが、上記に記載されているように、このような膜を製造するために利用される。その後、多孔性ポリマー基材膜の細孔にイオン伝導性ポリマー（例えば、可溶化されたN a f i o n（登録商標）イオン伝導性ポリマー）を浸透させる。次いで、多孔性膜を真空中で乾燥して、マイクロ細孔内に、そして複合膜の表面での薄い被覆物としての高イオン伝導性ゲルを作製する。柔軟性で耐圧性の高T_g多孔性基材は、175℃を超える温度においてさえ、イオン伝導体膜の薄い被覆物に対して、そしてN a f i o n（登録商標）が充填されたマイクロ細孔に対しても穴あき耐性および耐圧縮性をもたらす（PESのT_gは220℃であり、PBOはT_gを有さない）。

【0116】

複合膜の割合は、目標とする機械的特性およびイオン伝導性を有する膜を製造する溶液中でのイオン導電性物質の%w tを変化させることによって吸収処理時に制御される。

(以下余白)

表1は、Nafion（登録商標）と本発明によるSPEMの物理的化学的特性を比較したものである。

【0117】

【表1】

表 1

特性	NAFION (登録商標) 117	本発明による SPEM
厚さ(単位 mil)=湿潤時	6 から 8	~0.1 から 5.0 まで、好ましくは<0.1mil
H ⁺ 抵抗率(ohm-cm)	10.0	~5.0 から~100.0 まで、好ましくは<~10.0
破断時引っ張り強さ (psi)	2500 から 2700	~2500 から~50,000 まで、好ましくは<10,000
破断時伸び率(%)	110 から 130	~0.5 から 20 まで、好ましくは<~1.5
含水率*(乾燥膜重量当たり)(%)	35 から 40	~20 から~100 まで、好ましくは<~50
イオン交換容量(meq/g 乾燥 SPE)	0.8 から 1.0	~0.2 から~2.0 まで、好ましくは<1.5 から 2.0
メanol透過能 (0.5V における等価電流密度、mA/cm ²)	50 から 200	好ましくは<<~1.5
水素透過能 (cm ³ -mil/ft ² hr-atm)	600	~60 から~600 まで、好ましくは<~600
酸素透過能 (cm ³ -mil/ft ² hr-atm)	330	~30 から~330 まで、好ましくは<~330
水動力学的水透過能 (cm ³ -mil/ft ² hr-atm)	50	~5 から~50 まで、好ましくは<~50
電気浸透圧水透過能 (cm ³ -kg/cm ²)	7.5×10 ⁻⁴	7.5×10 ⁻⁴
熱安定性/加水分解安定性最低温度(°C)	100	~100 から~175 まで、好ましくは<~150
面内寸法安定性:乾燥状態から湿潤状態への変化に伴う膜の膨潤	<20%	~0 から~20%まで、好ましくは<~20%
イオマーの分解(加速寿命試験)	<10%	~0 から~20%まで、好ましくは<~10%
化学的安定性:酸化及び加水分解 (使用可能時間、hr)	20,000	~250 から~5000 まで
折り目/亀裂(水和状態及び乾燥状態で5回折り曲げに対する抵抗力)	パス	パス
引き裂き強さ(水和状態及び乾燥状態での引き裂きに対する抵抗力)	パス	パス
*100°Cの水に1時間浸漬した水和膜		

一つの好ましい実施形態によれば、所定濃度の水と混和しうる適当な溶剤に基材ポリマーを溶かす。ポリマー基材の重量%溶液は、細孔体積の大きな (>80 %であることが好ましい) 薄膜を選択する。基材ポリマー溶液をガラス板上に流

し込む。その板を水に浸漬してポリマーを凝固させ溶剤を溶かし出して、水で膨潤した多孔性基材ポリマーを形成させる。次に、溶剤交換法によって基材膜の細孔空隙にNafion（登録商標）（または別のイオン伝導性ポリマー）を導入することにより複合膜を形成させることができる。別の方法として、まず膜を乾燥させ、つづいて膜をNafion（登録商標）溶液中に浸漬させながら真空に引いて空気の泡を除去し、細孔内にNafion（登録商標）を浸透させることもできる。また、本明細書の記載に従って、押し出し法によって膜を形成させることも可能である。

【0118】

本発明の第二の好ましい実施形態によれば、ポリマー基材とイオン伝導性物質を適当な濃度で含有する共通の溶液をキャストリングすることによって、イオン伝導物質を含有する多孔性ポリマー基材膜を形成させることができる。イオン伝導性物質の重量%と基材の重量%との比は、所望最終厚さならびに、イオン伝導性ポリマーの体積%及び特定ポリマーの体積%によって決定される。いくつかの例において、この方法に従えば、あらかじめ形成させた多孔性基材膜に取り込ませることによって作られる複合膜よりも、イオン伝導性ポリマー・ドメインの大きさが、小さくかつ一様な複合膜を作ることができる。この方法では、各成分の濃度を調節することによって細孔の大きさ及び含量をさらに簡単に制御することができる。溶液の重量%を調節すれば、所望の複合体を得ることができる。一つの実施例によれば、アルコール／水混合物中にイオン伝導性ポリマーを溶解することによってイオン伝導性ポリマー溶液を調製することができる（たとえば、デュポン社製、5% Nafion 1100EW溶液）。

【0119】

好ましい共溶剤として以下のものを挙げることができるが、もちろんこれらに限定されるものではない：テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルアセタミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、硫酸、リン酸、クロロ硫酸、ポリリン酸（PPA）およびメタンスルホン酸（MSA）。PPAおよび／またはMSAはポリマー基材およびイオン伝導性物質の組み合わせPBO／PPSU

にとって好ましい溶剤である。

【0120】

本発明の第三の好ましい実施形態によれば、ポリマー基材を化学的にスルホン化して *in situ* でスルホン化複合体を合成する。この方法はいくつかの技術を必要とする。多孔性ポリマー薄膜を製造する方法には、ポリマーを水と混和しうる溶剤内に溶解する方法を中心に、各種の方法が存在する。次に、調製した作りたてキャスト薄膜を、溶液からポリマーを沈殿させる水中に浸漬する。溶剤とポリマーのこの相分離によって多孔性の網目構造が形成され、同時に、溶剤は水に溶出される。一つの例としてPBOポリマー基材の形成を挙げることができる。しかしこれは、多数のポリマーに拡張することができる。ポリマーをスルホン化する一つの代表的な方法は濃硫酸に直接曝すことである（特に昇温温度で）。ポリマー系によっては、多孔性ポリマー網目構造に濃硫酸溶液を吸収させ、それから、急速に加熱して高温で（250～350℃）スルホン化する方法が使用されている。薄い酸溶液を使用するとポリマーはスルホン化系に溶けない。そのため多孔性網目構造内の表面しかスルホン化されない。得られる生成物は、表面ポリマーだけスルホン化された非スルホン化ポリマーの複合構造をしている。

【0121】

第四の好ましい実施形態に従えば、本発明による複合膜製造方法は、基材ポリマーを調製し、つづいて基材を適当なモノマーで含浸させ、そのモノマーを *in situ* で重合させて複合SPEMを形成させる段階を含む。

【0122】

この方法も、いくつかのよく知られた相互浸透網目構造（*interpenetrating network*）（IPN）技術を必要とする。たとえば、*IPNs Around the World, 1997, John Wiley & Sons* を参照。多孔性基材ポリマーは、前記好ましい第三実施形態載に従って製造することができる。別の方法として、所望の特性を備えた多孔性基材は、あらかじめ調製された工業製品として購入することができる（すなわち、Osmonics、Gelman、Memtec、Pall Filtron）。たとえば、Memtecからは不整性の高いポリスルホン膜が市販されている。

次に、あらかじめ形成させた基材は、イオン伝導性ポリマーを合成するために必要なモノマーをその細孔に吸収させることができる。基材材料が、重合溶媒および／または反応条件に対して、化学的熱的に安定でなければならないことは言うまでもない。重合が終了すると、本発明の複合SPEMに従う特性を有するIPN膜が出来上がる。さらに、要求されるSPEMの膨潤を制御するために架橋を利用することができる。

【0123】

第五の好ましい実施形態に従えば、ポリマー基材とイオン伝導性ポリマーとの混合物を調製し、それを直接押し出すかキャストイングすることによって本発明の固体高分子電解質複合膜を作ることができる。

【0124】

多孔性ポリマー基材にイオン伝導性ポリマー溶液を吸収させることなしに固体高分子電解質複合膜を直接押し出す一つの方法は、一方の成分を他方の溶液に微細粒子として分散させることである。使用する溶剤が一方の成分しか溶解しない場合、複合体は、これらの成分の物理的な混合物を直接押し出すかキャストイングし、それから溶剤を除去することによって得ることができよう。

【0125】

別の方法として、両成分を共通の溶剤に溶かすことが考えられよう。その場合、複合膜は溶剤を除去する前またはあとに、成分の相分離を伴って形成されよう。同様に、多くのポリマーは、溶融状態で（たとえば溶剤を使用しないで）均質に混合する可能性がある。しかし、冷却すると成分は相分離を起こして該当する相互浸透（IPN）タイプの構造を形成するかもしれない。この最後の方法は、溶剤を必要としないという点で有用であろう。

【0126】

これらの方法の例には、一つのポリマーのスルホン化されていないものとスルホン化されているものを高温の溶融体として混合し、それを冷却して相分離させることが含まれる。ポリリン酸にPBOを溶解した典型的な溶液が、イオン伝導性ポリマーを溶解するとしよう。適当なポリマー基材の繊維をイオン伝導性ポリマーの溶液（または溶融体）に分散させることができるとする。その場合、この

混合物を押しだしたりはキャストイングし、その後で溶剤を除去すれば、典型的な繊維強化複合体構造が形成されることになる。

【0127】

ポリマー基材とイオン伝導性ポリマーの最適な相互浸透は、約40体積%ないし約90体積%と見積もられる。さらに好ましくは、相互浸透が約70体積%ないし約80体積%の範囲にあることである。%値は、イオン伝導性ポリマーの侵入を受けた膜の厚さと侵入のない対照の膜とを決定することによって決定することができる。たとえば、厚さが2倍であれば相互浸透は50%ということになる。

【0128】

このページの残りは意図的に余白としてある。

次表は本発明によるSPEMのさらなる特徴を明らかにするものである。

【0129】

【表2】

表2 水及びメタノール伝達に関する比較実験データ

サンプル:材料とそのタイプ	薄膜:2時間 水吸収率 (%)	薄膜:1時間 沸騰水吸収 率(%)	平均 WVTR(25 ° C)g/(mil- 100in ² -24hr)	平均 WVTR(80 ° C)g/(mil- 100in ² -24hr)	平均 MeOHTR (25 ° C)g/ (mil-100in ² - 24hr)
非スルホン化 Udel PES	0.00	1.20	5.7	106.0	NT
50%スルホン化 Udel PES(FMI)	8.70	3.23	47.3	373.0	NT
75%スルホン化 Udel PES(FMI)	12.12	11.94	29.1	814.4	NT
85%スルホン化 Udel PES(FMI)	12.50	92.70	116.2	2850.0	NT
PBO 中、100%スル ホン化 Udel PES(FMI)	1074.68	462.25	109.30	3095.3	288.1
Nafion(登録商 標)117 対照	16.88	35.34	1003.10	15200.4	2680.1
PBO 対照	0.00	0.30	0.0	4.1	NT

NT=試験せず。

次表はPBO/スルホン化PES (75%)、PBO/スルホン化PES (8

5%) およびNafion (登録商標) の膜特性の比較データ

【0130】

【表3】

表3 膜特性の比較データ

特性	膜		
	PBO/スルホン化 PES(75%)	PBO/スルホン化 PES(%)	Nafion (登録商標)117
厚さ(mils)	1.5	1.5	7.0
抵抗率(ohm-cm)	14.7	11.38	9.5-10.0
含水率(%)	45	55	35-40
イオン交換容量 (乾燥)(meq/g)	0.55	0.96	0.91

次表は本明細書で言及されたポリマーの対応する構造を示したものである。

【0131】

【表4】

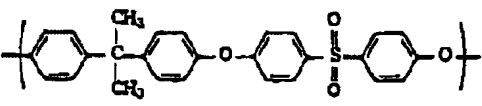
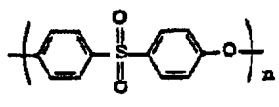
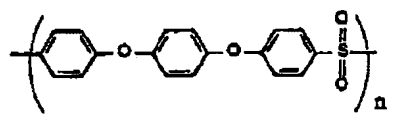
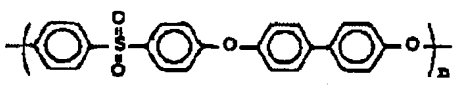
表 4

Nafion(登録商標)	$\left[\begin{array}{c} \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array} \right]_x \left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_y$
PBO(ポリ(ビスベンゾオキサゾール-1,4-フェニレン))	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N} \right]_n$
PBT(ポリ(ベンゾ(ビスチアゾール)-1,4-フェニレン))	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N} \right]_n$
PBI(ポリ(ベンゾ(ビスシアゾール)-1,4-フェニレン))	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N} \right]_n$
PAR(ポリアラミドまたは Kevlar(登録商標))	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$
PPSO ₂ (ポリフェニルスルホン)	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 \right]_n$

【0132】

【表 5】

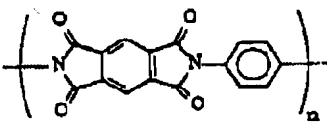
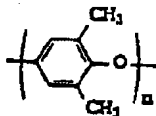
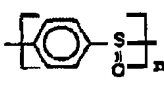
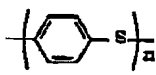
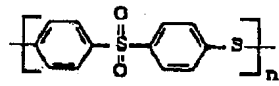

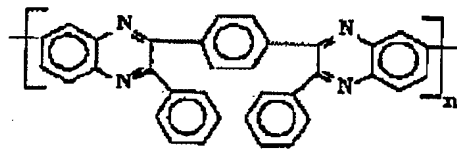
表5

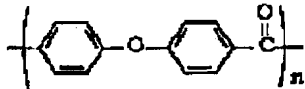
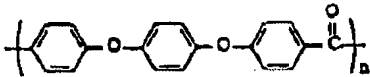
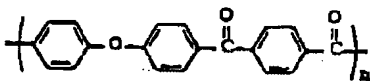
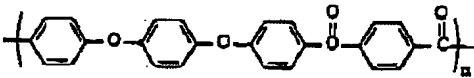
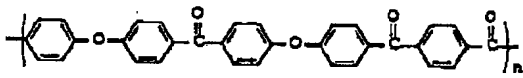
PSU(ポリスルホン)(Udel (登録商標))	
PES(ポリエーテルスルホン)	
PEES(ポリエーテルエーテルスルホン)	
PAS(ポリアリールエーテルスルホン) または PPSU(ポリアフェニルスルホン)	

【0133】

【表6】

表6

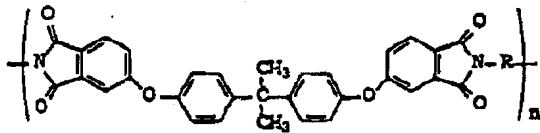
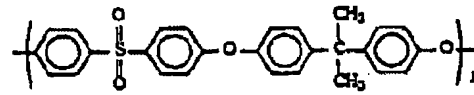
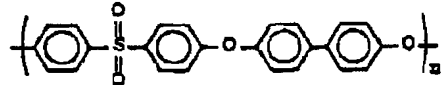
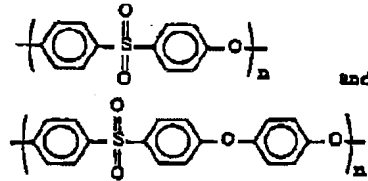
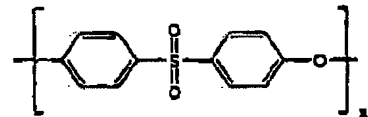
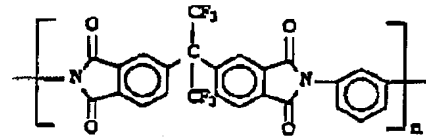
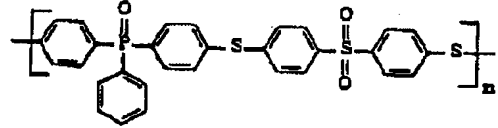
PI(ポイミト)またはポリ(ピロメリット酸二無水物/p-フェニレンジアミン)	
PPO(ポリ2,6-ジメチル1,4フェニレンスルホキノン)	
PPSO(ポリフェニレンスルホキノン)	
PPS(ポリフェニレンスルフィド)	
PPS/SO ₂ (ポリフェニレンスルフィドスルホン)	
PPP(ポリパラフェニレン)	
PPQ(ポリ(フェニルキノキサリソ))	

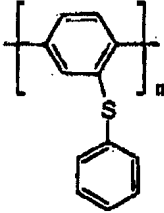
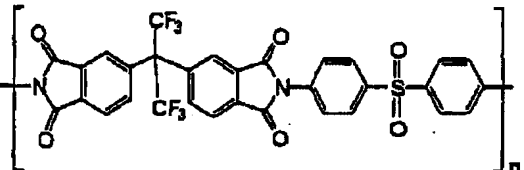
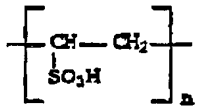
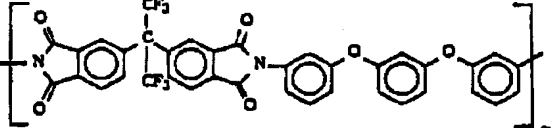
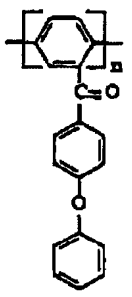
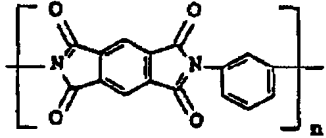
PEK(ホ°リエーテルケトン)	
PEEK(ホ°リエーテルエーテルケトン)	
PEKK(ホ°リエーテルケトンケトン)	
PEEKK(ホ°リエーテルエーテルケトンケトン)	
PEKEKK(ホ°リエーテルケトンエーテルケトンケトン)	

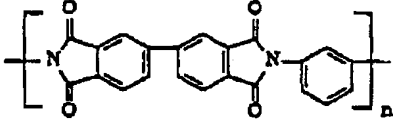
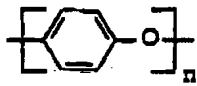
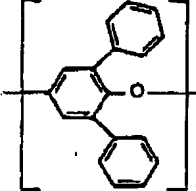
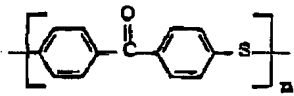
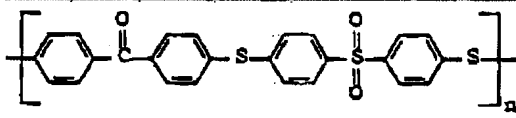
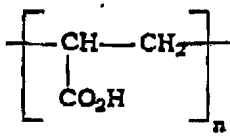
【0134】

【表7】

表7

<p>PEI(ホ[®]リエーテルイミト[®]) R=アリール、アルキル、アリールエーテルまたはアルキルエーテル</p>	
<p>ホ[®]リスルホン(Udel (登録商標))</p>	
<p>ホ[®]リフェニルスルホン(RadelR(登録商標))</p>	
<p>ホ[®]リフェニルスルホン(Radel A(登録商標))</p>	
<p>ホ[®]リフェニルスルホン(Ultrason E(登録商標))</p>	
<p>ホ[®]リ(ヘキサフルオロイソプロピロ[®]ヒ[®]リシン[®]ニ無水物/メ-フェレンジ[®]アミン)</p>	
<p>ホ[®]リ(トリフェニルホスフィンオキシト[®]スル[®]フイト[®]=フェニルスルホ[®]ンスル[®]フイト[®])</p>	

ポリ(2-フェニルスルフト-1,4-フェニル)	
ポリ(ヘキサフルオロイソフタロニトリレン二無水物/ジアミノジフェニルスルホン)	
(PVSA)ポリビニルスルホン酸	
ポリ(ヘキサフルオロイソフタロニトリレン二無水物/ジアミノジフェノキシベンゼン)	
ポリ-X(登録商標)(Maxdem)	
ポリ(ピロメリット酸ジイミド-1,3-フェニル)	

ポリ(ジフタルイミド-1,3フェニレン)	
PPO(ポリ(1,4フェニレンオキシド))	
ジフェニルPPO(ポリ(2,6ジフェニル1,4-フェニレンオキシド))	
PBPS (ポリ(ヘンソフェノンスルフィド))	
ポリ(ヘンソフェノンスルフィド-フェニルスルホンスルフィド)	
ポリ(ビニルカルボン酸)	

ホリ(トリフルオロスチレンスルホン酸)	$\left[\begin{array}{c} \text{CF}-\text{CF}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right]_n$
ホリ(ビニルホスホン酸)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{PO}_3\text{H}_2 \end{array} \right]_n$
ホリ(スチレンスルホン酸)(PSSA)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right]_n$

【0135】

【表8】

表8

連番	イオン伝導性ポリマー (ID)	イオン伝導性ポリマー (重量%)	厚さ(mils)		イオン伝導性ポリマー 乾燥体積 (%)	イオン交換容量 (meq/g)	水含量 (%)	抵抗率 (ohm-cm ²)	通酸化物試験	IMe(OH) 透過能 ($\times 10^{-1}$)	寸法安定性
			乾燥状態	湿潤状態							
Nafion117 7フッ素-ル	Nafion117 (1100EW)	100	7.1	8.7	100	0.90	38	0.203	-3.2%	1.74	~20%
FMI 539- 22-1	75%SPSU (udel)	~30	NT	1.5	49	0.55	45	0.056	NT	NT	NT
FMI 539- 22-2	75%SPSU (udel)	~30	NT	1.5	49	0.96	55	0.043	NT	NT	NT
FMI 539- 22-3	100%SPSU (Udel)	~30	NT	2.0	49	NT	NT	NT	NT	0.187	NT
FMI 126- 08E	75%SPES (ultrason E)	12	2.0	3.1	29	0.23	27	127.0	~38%	NT	NT
FMI 126- 08F	75%SPES (Ultrason E)	8	1.6	1.8	19	0.07	30	2177.1	~36%	NT	NT
FMI 126- 16N	1100EW (DuPon)	10	0.8	0.9	16	0.29	43	1290.8	NT	NT	nil
FMI 126- 16O	1100EW (DuPon)	10	0.9	1.0	16	0.39	32	1183.2	NT	NT	nil

FMI 126-17P	150%SPPSU (Badel R)	20	1.1	3.5	40	0.82	87	5.11	NT	NT	nil
FMI 126-17Q	100%SPPSU (Badel R)	20	1.2	2.5	40	0.62	60	16.60	NT	0.073	nil
FMI 126-18T	150%SPPSU (Badel R)	20	2.1	4.7	40	0.54	90	1.85	~63%	NT	nil
FMI 126-18U	100%SPPSU (Udel)	20	3.1	3.7	40	0.50	2	16.34	~56%	0.179	nil
FMI 126-AYI	200%SPPSU (Badel R)	20	1.2	2.0	94	1.66	138	0.292	NT	NT	nil
FMI 126-79BB	1100BW (DuPont)	~17	2.0	2.5	40	1.16	47	0.637	NT	NT	nil
FMI 126-82BE	200%SPPSU (Badel R)	20	1.0	1.5	94	0.91	143	0.140	NT	0.261	nil
FMI 126-d91B0	200%SPPSU (Badel R)	8	1.1	2.0	79	1.13	64	0.263	NT	NT	nil
FMI 167-280L	SPPQ (121-88)	6	1.0	22.5	76	1.41	406	0.472	NT	NT	nil

本発明の実施例

ここに記載されているポリマーは、様々な供給業者から商品として入手しうる（他の指摘がない場合）。これらのポリマーの供給業者には次の会社が含まれる：すなわち、RTP、Ticona、Alpha Precision、Polymer Corp.、Amoco Polymers、Greene Tweed、LNP、Victrex USA、GE Plastics、Norton Performance、BASF、Mitsui Toatsu、Shell、Ashley、Albis、Phillips Chemical、Sumitomo Bake、Sundyong、Ferro、Westlake、M. A. Hanna Eng. である。

【0137】

この発明の膜及び方法に従って調製されたサンプルの製造及びテストには、次の手順が用いられた。

【0138】

一般的手順

IEC手順

1. スルホン化フィルム片を切取る（目標重量0.2 g、目標フィルム厚さ2ミル）。

【0139】

2. 60℃でフィルムを真空乾燥し、乾燥重量を記録し、フィルムがH⁺形態にあるか、Na⁺形態にあるかに注目する。

【0140】

3. ホットプレート上の別々のビーカーで脱イオン水を沸騰させる。

【0141】

4. フィルムを沸騰水に入れる。

【0142】

5. フィルムを半時間激しく沸騰させる。

【0143】

6. 1.5N H₂SO₄を調製する。

【0144】

7. フィルムを H_2SO_4 の中に入れて、半時間浸しておく。

【0145】

8. フィルムを取り出し、脱イオン水で濯ぎ洗いする。

【0146】

9. 再び脱イオン水中で沸騰させる。フィルムが H_2SO_4 の中に浸されるまで3回繰り返す。

【0147】

10. 沸騰水からフィルムを取り出し、フィルム表面をペーパータオルで軽くたたき、脱イオン水で注意深く濯ぎ洗いする。

【0148】

11. フィルムを別のビーカーの水の中に入れ、pHをチェックする。

【0149】

12. フィルムの折り目の中に閉じ込められた過剰な酸を除去するために、pHが中性になるまで、水でのフィルムの濯ぎ洗いを続ける。

【0150】

13. 飽和 NaCl 溶液を調製する。

【0151】

14. NaCl 溶液を沸騰させ、スクリーキャップガラス瓶の中に注ぎ入れ、フィルムを加えてふたをする。

【0152】

15. フィルムを含む、ふたがされたガラス瓶を 90°C で3時間水浴中に入れておく。

【0153】

16. ふたがされたビーカーを水浴から取り出し、室温まで冷却する。

【0154】

17. 塩溶液を別のビーカーの中に注ぎ入れて、フィルムを NaCl 溶液から取り出し（取っておく）、フィルムを脱イオン水で洗浄する（洗液のすべてを取っておく。これらは滴定に用いられる）。

【0155】

18. 0.1N NaOHでNaCl溶液を滴定する。

【0156】

19. フィルムを取り、ペーパータオルで軽くたたき、湿潤重量を調べる。（フィルムの水含量を決定するためには湿潤重量を用いる）。

【0157】

20. 一定重量になるまで真空下60℃でフィルムを乾燥する。

【0158】

21. 乾燥重量を調べ、IECを計算するためにこれを用いる。

【0159】

過酸化物テスト手順

22. 工程1～12に従ってフィルムをH⁺形態にする。

【0160】

23. 3%過酸化水素に4ppmFeを添加して過酸化物溶液をつくる（Aldrich社から入手した過酸化物1リットルあたり、硫酸鉄（II）アンモニウム六水和物28.5mg）。

【0161】

24. この過酸化物溶液を68℃の水浴中に入れる。

【0162】

25. 既に68℃になっている過酸化物溶液にフィルムを加える。

【0163】

26. 8時間過酸化物テストを行ない、フィルム特性を記録する（機械的性質、色、取扱い特性等）。

【0164】

27. フィルムが合格した（passed）ら、過酸化物から取り出し、過酸化物溶液の痕跡のすべてを除去するために、水で濯ぎ洗いする。

【0165】

28. 後過酸化物テストIECを得るために、工程13～21に従う。

【0166】

架橋手順

ICP安定性を改良するために、イオン伝導性ポリマーサンプルを、酸(H^+)形態において架橋することができる。通常、架橋は、酸素をこの系から(これはICP木炭化(charring)を生じることがある)排除するために、真空中で実施される。真空乾燥機を、少なくとも約200℃の温度まで予備過熱する方がよい。ついでICPサンプルを、長時間真空乾燥機において加熱する。ICPサンプルは、長時間の膜安定性を評価するために、架橋の前後にIEC及び過酸化水素安定性についてテストする方がよい。例えば下記実施例16参照。

【0167】

フィルム製造手順

フィルムキャストニング

ポリマーを適切な水混和性溶媒中に溶解し、ガラスプレート又はその他の表面上にキャストして、非延伸微孔質基材フィルムを製造することができる。例えば乾燥PBOポリマーを、メタンスルホン酸(MSA)中に溶解することができる。これらのフィルムを水浴中にゆっくりと入れ、ここにおいてPBOポリマーのフィルム形成微孔質水膨張膜から、溶媒を濯ぎ洗いする。その後の洗浄によって、溶媒の痕跡のすべてを除去することができる。

【0168】

押出し:

一般にポリマー溶液(水混和性溶媒中)の押出し、ついでその凝固及び水浴中の洗浄によって、微孔質ポリマーフィルムの形成が可能になる。機械的性質及び多孔性は、ポリマー溶液の特徴及び押出しプロセスの詳細によって制御される。

【0169】

液体結晶ポリマー(LCP)の微孔質二軸延伸フィルムは、逆転ダイ(CRD)押出し方法を用いて製造することができる。ポリマーの溶液は、反対方向に回転する2つの環状及び同心マンドレルを用いて押出される。これらのマンドレルの回転は、横断方向剪断流を生じ、この流は、ポリマー溶液がダイを通して押出されるにつれて大きくなる軸方向剪断上に積み重ねられる。LCPフィブリルが

管状押出し物の長手方向軸となす角度は、 $\pm \theta$ であり、ここにおいて θ は、ほとんどゼロから約65度までの様なものであってもよい。ダイ回転は、現れてくる押出し物の二軸($\pm \theta$)延伸を示す。その後のダイ後ブローアウト(放射状膨張)及び圧伸(draw)(押出し方向ストレッチング)は、二軸延伸をさらに調節及び強化するために用いられる。

【0170】

ダイから出る管状押出し物を、加圧窒素で放射状に膨張(ブロー)させ、所望のフィルム厚さを得るためにピンチロールで縦方向にストレッチさせる。ブロー及び圧伸PBO気泡を、水浴中で直ちに急冷する。ここにおいてフィルム構造が凝固されるか、あるいは「その場にロックされ(locked-in-place)」、ポリリン酸は加水分解されてリン酸になる。PBOフィルムを、スプールで水下に回収し、これをその後新鮮な水貯蔵タンクに移し替え、ここにおいてこれを完全に濯ぎ洗いし、必要とされるまで水膨張状態において貯蔵する。

【0171】

例えば米国特許第4,963,428号参照。

【0172】

溶媒交換：

段階的「溶媒」交換を完成するために、水膨張微孔質基材を用いる。この当初溶媒(100%水)を、いくつかの段階で所望の溶媒(例えばNMP、アルコール等)と交換する。細孔の潰れを最小限にするために、空気への基材フィルムの暴露を最小限にする。例えば次のような水からNMPへの5つの部分交換に注目のこと。

【0173】

【表9】

表9

	開始	終了
交換番号1	100%水	75%水/25%NMP
交換番号2	75%水/25%NMP	50%水/50%NMP
交換番号3	50%水/50%NMP	25%水/75%NMP
交換番号4	20%水/80%NMP	100%NMP
交換番号5	100%NMP	新鮮な(無水)NMP

【0174】

微孔質基材フィルムを、複合SPEM形成に用いるまで、交換された溶媒中に保存する。

【0175】

スルホン化手順スルホン化手順I：

芳香族PESポリマーを、スルホン化剤で、制御された程度の置換までスルホン化することができる。置換の程度は、スルホン化剤の選択及びスルホン化剤対ポリマーの芳香族環のモル比、反応温度、及び反応時間によって制御される。この手順は、不均一方法におけるスルホン化、すなわち沈殿ポリマー結晶のスルホン化を実施するための方法を提供する。

【0176】

ポリマー（好ましくはポリエーテルスルホン）を、まず適切な溶媒（好ましくは塩化メチレン）中に溶解し、ついで細かい結晶懸濁液中に沈殿させる。スルホン化は、この懸濁液とスルホン化剤との単純混合によって実施する。適切な薬剤は、クロロスルホン酸と、好ましくは三酸化硫黄（ CH_2Cl_2 中のAllied Chemical社の安定化SulfanB（登録商標））とを含んでいる。用いられるスルホン化剤は、ポリマー上にいくつかのスルホネート基を導入するのに十分な範囲にある方がよい。この割合は、1ポリマー反復単位あたり0.4：1～5：1の範囲にある。但しこれは決定的なものではない。スルホン化が生じる温度は、副反応を制限するのに決定的なものではなく、ポリマーの種類によって様々である（好ましい温度は、 -50°C ～ 80°C 、好ましくは -10°C ～ $+25^\circ\text{C}$ の範囲内にある）。

【0177】

所望の程度のスルホン化に達した時、スルホン化ポリマーを、通常の技術、例えば濾過、洗浄、及び乾燥によって反応混合物から分離することができる。

【0178】

それが望ましい時には、塩基例えば炭酸水素ナトリウムを添加して、本発明の方法のポリマー生成物を中和し、これらのアルカリ塩に転換してもよい。本発明

のポリマー生成物のアルカリ塩は、親の酸ポリマーとして同じ目的のために用いることができる。

【0179】

例えば米国特許第4, 413, 106号参照。

【0180】

スルホン化手順II:

この手順において、濃縮硫酸を溶媒として用いる。スルホン化剤の三酸化硫黄の含量は、反応混合物中に存在する純粋（100%無水）硫酸の総量に基づいており、スルホン化全体において6重量%未満の値に維持される。三酸化硫黄は、溶解形態（オレウム、発煙硫酸）において濃縮硫酸と混合されてもよい。出発硫酸及びオレウムの濃度は、反応に用いる直前にこれらの密度を測定して決定された。

【0181】

反応混合物の温度は、反応全体において+30℃未満に維持される。スルホン化手順は、この反応混合物を水中に注ぎ入れることによって停止される。

【0182】

より特定すれば、ポリマーをまず高い真空中に室温で一定重量まで乾燥し、ついで濃縮硫酸中に溶解する。ついでオレウムを、+30℃以下の一定冷却を行ないながら、攪拌を伴って数時間にわたって一滴ずつ添加する。オレウムのすべてを添加した時、反応混合物を、同じ温度においてさらに数時間の間攪拌する。ついで結果として生じた粘性溶液を水中に流し込み、沈殿ポリマーを濾去する。ついで、洗液がもはや酸性でなくなるまで、ポリマーを水で洗浄し、ついでこれを乾燥する。

【0183】

これらの条件が維持されるならば、芳香族ポリエーテルスルホンの制御可能なスルホン化が可能であり、ポリマー分解（degradation）を、実質的又は完全に妨げることができる。

【0184】

あまり好ましくはないが、この手順のもう1つの変形例は、純粋固体状態又は

気体状態のどちらかにおいて、三酸化硫黄を濃縮硫酸中のポリマー溶液に添加することである。

【0185】

例えば米国特許第5, 013, 765号参照。

【0186】

スルホン化手順III:

このスルホン化手順は、手順Iに直接類似しているが、しかしながらこのポリマーは、少なくともスルホン化剤の添加まで溶液のままである。

【0187】

最初に、窒素雰囲気においてスルホン化剤（例えば塩化メチレン）と相溶性の溶媒中にポリマーを溶解する。スルホン化剤を、数時間かけてこの溶液に添加する。結果として生じた溶液又は懸濁液（反応が生じた時にポリマーが沈殿する場合）を、さらに数時間反応させておく。

【0188】

所望の程度のスルホン化に達した時、スルホン化ポリマーを、通常の技術、例えば濾過、洗浄、及び乾燥によって反応混合物から分離することができる。もしもスルホン化ポリマーが溶液のままであるならば、この溶媒を、単純に蒸発又は非溶媒への沈殿によって除去することができる。

【0189】

膜の調製

適切な溶媒中に既に交換された微孔質基材フィルムを、様々なイオン伝導性ポリマー（ICP）の溶液中に、漸増濃度（非充填微孔質基材と同じ溶媒中）で連続的に入れる。この方法は、この技術において知られている（例えば米国特許第5, 501, 831号参照）。一般にICP濃度における比較的小さい変更を用いることによって、比較的高い最終ICP充填を有する複合フィルムの形成が可能でありそうに思われる。より粘性なポリマー溶液の場合、微孔質基材及び膨潤（imbibing）溶液を加熱する（100℃まで）。複合フィルムがICPでひとたび膨潤されたら、これを6"直径の引張りリング間に配置する。これらのリングが互いにボルト留めされた時、この複合材料を注意深くストレッチして

、この基材中のあらゆる裂け目 (vein) 又は欠陥をなくする。これらのリングが互いに完全にボルト留めされたら、この装備 (setup) を一晩空気乾燥 (例えばフードにおいて) する。これによって通常、蒸発によって過剰なイオン伝導性ポリマーの溶媒の多くが除去される。

【0190】

これらのフィルムをさらに1つ又は2つの方法によって乾燥する。低沸騰溶媒の場合、複合フィルムを真空下加圧して (約100psi) 加熱し、フィルムのふくれを防ぐ。これらの場合、溶媒蒸気を逃がすために、多孔質Teflon (登録商標) 被覆シムを用いる。より高い沸騰複合フィルムは、真空下溶媒の沸点以上に単純加熱する。最終複合膜の全体的な均一性は、高温高压でこれらの複合材料をさらにプレスすることによって、改良することができる。

【0191】

複合膜テスト方法

IEC%水含量、膜分解

この手順の間、フィルムを蒸留H₂O中に浸漬し、30分間沸騰させる。ついでこれらのフィルムを、室温において1.5N H₂SO₄溶液中に入れ、30分間浸しておく。膜内に適切なH⁺イオン交換を確保するために、これを別々の時に3回繰り返す。酸を含まないようにしてフィルムを濯ぎ洗いし (濯ぎ水のpH>5.0)、別々のビーカーに入れる。各々のビーカーには、NaClの飽和溶液が満たされている。塩溶液を3時間沸騰させておく。今やNa⁺形態にあるフィルムを、塩溶液から取り出し、蒸留水で濯ぎ洗いし、軽くたたいて過剰水を除去する。ここでサンプルの湿潤重量及び厚さを測定する。フィルムを、Na⁺形態にある間、空気乾燥機において60℃の温度で乾燥する。フィルムの乾燥重量及び厚さを測定し、水含量のパーセントを計算する。塩溶液を0.1N NaOHで、フェノールフタレインの終点まで滴定し、IEC乾燥 (meq./g) 値を計算する。

【0192】

イオン伝導性:

比抵抗 (オーム*cm²) を決定するために、横断方向イオン伝導性測定を、

フィルムサンプルに対して実施する。イオン伝導性の測定の前、前記標準手順を用いて、フィルムサンプルを H^+ 形態に交換する。イオン伝導性を測定するために、フィルムサンプルを、白金めっきニオブプレートから成るダイに入れる。テストされたサンプルサイズは、 25 cm^2 である。測定装置に組立てる前に、白金黒電極を、フィルムサンプルの両側に置いて、膜—電極アセンブリー (MEA) を形成する。抵抗性測定のために完全な接触を確保するために、MEAを $100 \sim 500\text{ psi}$ で圧縮する。各フィルムの抵抗を、 1000 Hz 、低電流 ($1 \sim 5\text{ A}$) ブリッジ、4点プローブ抵抗測定装置で測定し、式1を用いて伝導性に転換する。

【0193】

$$(1) C = t / R \times A$$

ここにおいて： C = 伝導性 (S / cm)

R = サンプル抵抗 (オーム)

t = 湿潤サンプルの厚さ (cm)

A = サンプル面積 (cm^2)

厚さ対伝導性の比を計算することによって、測定値を比抵抗性に転換する (オーム $\cdot\text{cm}^2$)。

【0194】

膜分解：

促進剤として 4 ppm Fe^{++} が添加された $3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 溶液を用いて、促進分解テストを実施する。 68°C の温度において、8時間フィルムをテストする。IECの分解パーセントを、テスト後にフィルムサンプル中において測定した。8時間後、これらのフィルムを溶液から取り出し、 $1.5\text{ N H}_2\text{SO}_4$ を用いて再交換する。IECを再計算する。テスト結果はIEC中の損失%として表示される。このテストは、長時間 (数千時間) の実際の燃料電池操作をシミュレートしている。 H_2O_2 燃料電池の場合、このテストにおける $<10\% \text{ IEC}$ 分解は、許容しうると考えられる。

【0195】

実施例1

スルファン (Sulfan) B (登録商標) を用いた Radel R (登録商標) のスルホン化 (100%及び150%の化学量論的スルホン化)

次の実施例ではスルホン化手順 I を使用した。

【0196】

N₂入口、添加漏斗、及び頂部のスターラーを備えた2つの別な1000mlの3つ口樹脂反応ケトル (リブを付けた) に反応物の340mlのジクロロメタンと50.00グラムの Radel R (登録商標) ポリフェニルスルホンポリマー (ビーズ) を装填した。溶液が生成する迄 (ほぼ、25時間)、これらの混合物を攪拌した。溶液が生成したならば、氷浴中ではほぼ0℃の温度迄冷却した (添加と反応の間じゅう氷浴を維持した)。(Radel R (登録商標) を充分な強力真空下で70℃で約12時間乾燥して、いかなる吸着した湿気も除去したことを注意のこと)。

【0197】

上記の溶液を冷却している間、次の量のスルファンB (登録商標) を2つの別な125mlの添加ロット中でジクロロメタンと一緒にした。漏斗#1 (100%スルホン化) 中では、10.00グラムのスルファンB (登録商標) を120mlのジクロロメタンと一緒にした。漏斗#2 (150%スルホン化) 中では、15.00グラムのスルファンB (登録商標) を120mlのジクロロメタンと一緒にした。

【0198】

ポリマー溶液を冷却するに従い、ポリマーが溶液から沈殿して、粘稠なペーストを生成した。これらのポリマーの各々に、ほぼ350mlのジクロロメタンを添加して、懸濁液の均一な混合を助けた。次に、希釈した懸濁液を氷浴温度迄再度冷却した。

【0199】

迅速に攪拌した、冷却し、希釈したポリマー懸濁液に、スルファンB (登録商標) 溶液を3.5から4.0時間にわたって滴加した。

【0200】

スルファンB (登録商標) /ジクロロメタン溶液の添加を完了したら、反応混

合物を氷浴温度で更に2.5時間攪拌し、次に反応混合物の各々にほぼ10mlの脱イオン水を添加することにより、反応を停止した。

【0201】

反応混合物（白色ディスパーション）をガラスフリットを用いた濾過により回収した。生成物（白色粉末）を31回100mlのジクロロメタンにより3回洗浄した。次に、洗浄した生成物をフード中で風乾した。乾燥した生成物の20%溶液をNMP中で作製し、ソーダライムガラス板上でキャストした。新たにキャストしたフィルムを5%未満の相対湿度のドライボックス中に24時間放置した。脱イオン水によりフィルムを浮かせる前に、キャストしたフィルムを十分な強力真空下70℃で1時間加熱した。次に、浮かべたフィルムを一晩風乾した。

【0202】

100%及び150%スルホネート化生成物は、水中で極めて膨潤し、不透明になるが、フィルムを乾燥すると、収縮して再度透明になる。これらのフィルムの機械的強度により、引き裂きに抵抗する一方で折り目を付けられる。100%及び150%生成物のフィルムは、沸騰水中に溶解せず、これらの条件下で機械的性質も維持する。

【0203】

IEC:

未精製の100%スルホン化Radel R（登録商標）=1.39ミリ当量/g

未精製の150%スルホン化Radel R（登録商標）=1.58ミリ当量/g。

【0204】

NMP中に溶解し（20重量%で）、次に大過剰の飽和した塩水中で沈殿することにより、これらのポリマーを更に精製した。得られたポリマーを重炭酸ナトリウム中に浸し、水で数回洗浄し、次に、真空（～100℃）下で乾燥した。これらのポリマーもキャラクタリゼーションのために、上述のようにフィルムキャストした。

【0205】

IEC :

未精製の100%スルホン化Radel R (登録商標) = 1.26ミリ当量/

g

未精製の150%スルホン化Radel R (登録商標) = 1.44ミリ当量/

g

水含浸量 (重量, %) :

未精製の100%スルホン化Radel R (登録商標) = 56%

未精製の150%スルホン化Radel R (登録商標) = 110%

実施例2

200%化学量論的スルホン化でのスルファンB (登録商標) を用いたRadel R (登録商標) のスルホン化

手順:

下記の若干の調整を行ったが、実施例1 (スルファンB (登録商標) についての100、150%スルホン化) に前述したものに極めて類似してこのスルホン化反応を行った。

【0206】

一初期のジクロロメタン溶液からポリマーを沈殿させた後、攪拌を促進するために、200mlの新しい溶剤しか添加しなかった (実施例1では、追加として350mlを使用した)。

【0207】

一前のデータは、必ずしもすべてのSO₃が0-5℃で6時間にわたってポリマーと反応しないことを示唆する。それゆえ、一つの反応を氷浴温度で8 (あるいはそれ以上) 時間行い、次に室温まで温めた。得られたスルホン化Radel R (登録商標) は6時間だけで停止したバッチよりも色が濃かったが、このポリマーは、なお水に不溶であり、良好なフィルム性能を示した。これらのICPの性質は:

200%スルホン化Radel R (登録商標) (0-5℃で6時間後に停止) :

IEC = 1.67ミリ当量/g、水含浸量144%、伝導性 = 0.073 S/cm

m

200%スルホン化Radel R (登録商標) (温めた後に停止) :

IEC 1.90ミリ当量/g、水含浸量174%、伝導性=0.091 S/cm

—SO₃を更に長く反応させたが、反応中冷たく(0-5°C)保った、類似の反応を行った。この反応から単離された生成物は、上述の2つのバッチの間にあるTEC値(1.71ミリ当量/g)を有した。

【0208】

記：化学量論の形でのパーセントスルホン化、例えば、200%スルホン化とは、各ポリマーの繰り返し単位当たりの特定の過剰量、例えば200%スルホン化の場合には2モルの使用を言う。

【0209】

実施例3

220%化学量論的スルホン化でのスルファンBを用いるRadel[®]のスルホン化

手順：

下記の若干の調整を行ったが、実施例1及び2により、2つのスルホン化実験を行った。

【0210】

—初期の溶液からのポリマーの沈殿の後、攪拌を促進するために、350mlのジクロロメタンを添加した。

【0211】

—22gのスルファンBをほぼ115mlのジクロロメタンと一緒にした(モノマー単位の220%スルホン化に相当する)。この溶液を各ポリマー懸濁液(氷浴中で予め冷やした)に4時間かけて滴加した。

【0212】

—添加後、反応物を、氷中に包んでほぼ10時間保ち、次に、室温迄温めた。

【0213】

—数ミリリットルの水により停止した後、各々を濾過し、次にジクロロメタン、並びにテトラヒドロフランにより洗浄した。

【0214】

スルホン化ポリマーを一晩乾燥し、NMPに溶解（20重量%で）し、次に大過剰の蒸留水中で沈殿させ、続いて重炭酸ナトリウム溶液（ナトリウム塩形に変換するために）中に浸した。中和後、ゼラチン状のポリマー沈殿物を脱イオン水により数回すすいだ。

【0215】

一つの反応物（試料A）を濾過し、乾燥した。第2の反応物（試料B）をほぼ4リットルのアセトンに添加した。アセトンは、水膨潤ポリマーを壊し、これを濾過により単離した。アセトンは、また相当部分を溶解し、これをアセトン／水混合物の乾燥により単離した（試料B-1）。試料B及びB-1は、ほぼ同じ量のポリマーを含んでいたが、異なる性質を示した。特に、アセトン中に抽出されなかったスルホン化ポリマーは、若干低いIEC及び著しく低い水含浸量を示した。

【0216】

220%スルホン化Radel R（登録商標）

試料A：IEC 2.08ミリ当量/g、水含浸量306重量%、IC=0.179（S/cm）

試料B：IEC 1.82ミリ当量/g、水含浸量128重量%、IC=0.155（S/cm）

試料B-1：IEC=2.12ミリ当量/g、水含浸量432重量%、IC=1.32（S/cm）

実施例4

スルファンB（登録商標）を用いるBASFウルトラゾン[®]（Ultrason）ポリエーテルスルホンのスルホン化

（85%、75%、及び65%スルホン化）

次の実施例ではスルホン化手順IIIを使用した。

【0217】

N₂入口、添加漏斗、及び上部攪拌機を備えた3つの別な1000mlの3つ口樹脂反応ケトル（リブを付けた）に次の反応物を装填した。第1の樹脂反応ケ

トルには、350mlのジクロロメタンと51.00グラムのBASFウルトラソン、ポリエーテルスルホンポリマー（微粉末）を装填し、第2には反応物の2倍の量を装填し、第3には、第1と同じ比率を装填した。ウルトラソンを使用し先立ち、真空下70℃で約12時間乾燥した。溶液が生成する迄（ほぼ15分間）、これらの混合物を撹拌した。溶液が生成したならば、氷浴中でほぼ0℃の温度迄冷却した（添加と反応の間じゅう氷浴を維持した）。

【0218】

上記の溶液を冷却している間、次の量のスルファンB（登録商標）を3つの別な125mlの添加漏斗中でジクロロメタンと一緒にした。漏斗#1（85%スルホン化）中では、14.94グラムのスルファンB（登録商標）を120mlのジクロロメタンと一緒にした。漏斗#2（75%スルホン化）中では、26.32グラムのスルファンB（登録商標）を120ml of ジクロロメタンと一緒にした。漏斗#3（65%スルホン化）中では、11.80グラムのスルファンB（登録商標）を120mlのジクロロメタンと一緒にした。ポリマー溶液を冷却するに従い、ポリマーが溶液から沈殿して、粘稠なペーストを生成した。これらのポリマーの各々に、ほぼ350mlのジクロロメタンを添加して、懸濁液の均一な混合を助けた。次に、希釈した懸濁液を氷浴温度迄再度冷却した。次に、相当する迅速に撹拌した、冷却したポリマー溶液に、これらの溶液を4時間にわたって滴加した。

【0219】

スルファンB（登録商標）溶液の添加は、ポリマーを沈殿させて、極めて粘稠なスラッジを生成した。これらを次の量の無水ジクロロメタンにより希釈した。反応物#1を70mlの無水ジクロロメタンにより希釈し、#2を600mlのジクロロメタンにより希釈し、そして#3を400mlのジクロロメタンにより希釈した。スルファンB（登録商標）／ジクロロメタン溶液の添加を完了時、反応混合物を一晩撹拌し、室温迄温めた。次の朝、ガラスフリットを用いて、反応混合物（白色ディスパージョン）を濾過した。生成物（白色微粉）を各回100mlのジクロロメタンにより3回洗浄した。次に、洗浄した生成物をフード中で4時間風乾した。

【0220】

乾燥した生成物の20重量%溶液をNMP中で作製した。25ミクロンガラスファイバーフィルターカートリッジを用いて、ポリマー溶液を濾過した。次に、この濾過した生成物をほぼ4リットルの水中で沈殿させた。次に、生成物を脱イオン水により2回洗浄した。洗浄した生成物を21%水酸化ナトリウム溶液中に数日にわたって浸すことにより、ナトリウム形に変換した。次に、これらを中性のpHを得る迄脱イオン水により洗浄した。最終的に、これらの試料を真空中で充分に乾燥した。

【0221】

85%スルホン化ポリマーは、水中で沸騰させると、極めて膨潤し、一部溶解する。75%及び65%スルホン化生成物は、沸騰水には溶解しないが、かなりの膨潤を示した。

【0222】

IEC:

精製した65%スルホン化ウルトラソン=0.69ミリ当量/g 精製した75%スルホン化ウルトラソン=0.80ミリ当量/g 精製した85%スルホン化ウルトラソン=1.08ミリ当量/g 水含浸量(重量%): 精製した65%スルホン化ウルトラソン=18% 精製した75%スルホン化ウルトラソン=21%

実施例5

クロロスルホン酸を用いたスルホン化ユーデル(Udel)Rポリエーテルスルホンの合成(33-100%スルホン化)

次の実施例ではスルホン化手順IIIを使用した。

【0223】

手順:

コンデンサー、N₂入口、及び上部攪拌機を備えた1000mlの3つ口の丸底フラスコに、175mlのジクロロメタンと50.0グラムのユーデルRポリエーテルスルホンを装填した。溶液が生成する迄(ほぼ3時間)、これらの混合物を攪拌した。

【0224】

上記を攪拌している間に、125mlの添加漏斗中で11.49グラムのクロロスルホン酸を50mlのジクロロメタンと混合した。迅速に攪拌したポリマー溶液に、この溶液を1時間にわたって滴加した。この反応混合物は、透明なこはく色から曇ったカaramel色に変化した。この酸溶液の添加を完了時、反応混合物を一晩攪拌した。

【0225】

室温で28時間攪拌した後、穏やかな還流が得られる迄、反応混合物を水浴中で加熱し、これらの条件下で1時間還流を保った。反応混合物を1時間加熱した後、熱源を取り除き、混合物を冷却した。溶剤の除去後、生成物をTHFに溶解した。この溶液からキャストしたフィルムは透明であり、折り目を付けることができた。IRスペクトルと水吸収は、スルホン化ユーデルRポリエーテルスルホンの生成と矛盾しなかった。

【0226】

クロロスルホン酸の完結した反応は、ポリマーの繰り返し単位当たり0.85スルホネート基(85%)の添加に対応する。同じように、ユーデル^Rポリエーテルのスルホンスルホン化したものは、33から100%のスルホン化レベルで製造される。

【0227】

IEC:

75%スルホン化ユーデル=1.10ミリ当量/g

85%スルホン化ユーデル=1.19ミリ当量/g

水含浸量(重量、%):

75%スルホン化ユーデル=12%

85%スルホン化ユーデル=93%

実施例6

スルホン化ポリイミドの合成(モノマー経由)

次の実施例では、Sillion [仏国特許9,605,707]により記述されているスルホン化手順をガイドとして使用した。しかしながら、代替のモノ

マー及び反応条件を使用した。

【0228】

不活性雰囲気下溶剤中で1.000のモル比のジアミン/ジアンハイドライドを用いて、スルホン化ジアミンのジアンハイドライドとの反応により、スルホン化ポリイミドを製造した。高分子量のポリマーを得るためには、1.000の厳密なジアミン/ジアンハイドライドのモル比が必要とされる。ポリイミドは、アミド結合とカルボン酸基を含む中間のポリアミック酸形から合成される。このポリアミック酸は、反応溶液から単離されてもよく、あるいは単離されなくともよい。アミド水素と隣接カルボン酸基を含み、反応副生成物としての水の生成と共に、5（あるいは6）員環のイミドを生成する環化反応により、このポリアミック酸は、相当するポリイミドに変換される。

【0229】

ポリイミドは、2つの一般的な手順を経て製造され得る。1)最初に、室温または室温以下で溶剤可溶のポリアミック酸形を合成し、次に、このポリアミック酸をポリイミドに化学的あるいは熱的に変換する、また2)水を初期の反応溶液から留去するために、100℃以上の反応温度を用いて、溶剤可溶のポリイミドを直接に合成する。Foster-Millerでは、これら手順の各々を使用して、スルホン化ポリイミドを製造した。これらの反応の詳細を以下に提示する。

【0230】

2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸のナトリウム塩(24-NaDBS)の製造

還流コンデンサー、攪拌目的のマグネチック回転子及び圧力平衡用漏斗を備えた反応フラスコ中、2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸(2,4-DBS)(5.00グラム、26.6ミリモル)を陽圧の窒素雰囲気下、室温で95.29グラムの無水のメタノール中に分散した。1.1重量パーセントの濃度のメタノール(93.4グラム)中の水酸化ナトリウム(1.06グラム、26.6ミリモル)の曇ったディスパーションを圧力平衡用漏斗に入れ、室温で攪拌した2,4-DBS/メタノールのディスパーションに滴加した。追加のメタノール(1

95グラム)を添加して、一晚攪拌後、ディスパージョンを、ほぼ1.3重量パーセントの固体を含有する褐色がかった橙色の溶液に変換した。初期には、2,4-DBSは、メタノール中で類似の濃度で不溶であることが判り、2,4-DBSが更に可溶性の材料に変換されたことを示す。この溶液を数時間還流で加熱して、確実に、反応が完結させ、室温迄冷却し、濾過して、いかなる痕跡量の不溶物質も除去した。次に、ヘキサン(275mL)を溶液に添加して、やや黄褐色の固体を沈殿させた。この固体を濾過により集め、ヘキサンで洗浄し、風乾した。この物質は、示差走査熱分析により、246℃と252℃の間に5.3℃の半値幅の再現性のある単一の吸熱ピークを示した。その赤外スペクトル(IR)は、 -NH_2 アミン(3426、3380、及び3333 cm^{-1})、1級アミン(3199 cm^{-1})、芳香族C-H(1624 cm^{-1})及び SO_3 塩(1230及び1029 cm^{-1})基に典型的な吸収を示した。これらの SO_3 塩の吸収は、1302及び1134 cm^{-1} に現れる2,4-DBS中の HOSO_2 に対して観測されるものと異なる値に位置した。この物質における3426 cm^{-1} のアミン吸収もまた2,4-DBSには存在しなかった。2,4-DBS中の2609 cm^{-1} のスルホン酸($\text{-SO}_2\text{-OH}$)基に典型的なIR吸収も存在した。この情報をすべて組み合わせると、やや黄褐色の固体生成物は2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸ナトリウム(2,4-NaDBS)であることが示される。

【0231】

増大した熱安定性とポリイミド生成に対する潜在的に増大した反応性(2,4-NaDBSのアミン基はスルホネート基からの電子放出によりジアンハイドライドモノマーに対して更に高反応性である)のために、スルホン化ポリイミドの合成における2,4-DBSの代替として、この物質を使用した。

【0232】

6FDA、*m*-フェニレンジアミン(*m*-FDA)及び2,4-NaDBSから誘導されるコポリアミック酸(6FDA/*m*-PDA/2,4-NaDBS PAA)の合成

2,4-DBS(7.75ミリモル)と*m*-PDA(7.75ミリモル)は、

無水ジメチルスルホキシド (DMSO) 中に窒素雰囲気下室温で容易に溶解した。6FDA (15.5ミリモル) をこのジアミン溶液に一度に添加し、混合物を窒素雰囲気下、室温で攪拌した。6FDAが溶解し始めるに従い、反応混合物は触ると温かくなり、得られた溶液を室温で一晩攪拌した。この透明な赤色がかかった褐色の溶液は、15.0重量パーセントのポリマーを含有し、シロップに類似した粘度を有し、妥当な分子量のポリマーが生成したことを示した。反応溶液のIRスペクトルは、アミドの —NH (3249 及び 3203 cm^{-1})、 C=O アミドI伸縮 (1683 cm^{-1})、芳香族 C—H (1607 cm^{-1})、 N—C=O アミドII対称伸縮 (1548 cm^{-1}) 及び SO_3 塩 (1256 及び 1020 cm^{-1}) に典型的な吸収を示した。 2609 cm^{-1} の HOSO_2 の —OH に対するIR吸収は、このスペクトルにはなかった。このIRデータは、6FDA/m-PDA/2, 4-NaDBSコポリアミック酸の生成と矛盾しなかった。

【0233】

NaCl塩IR板上にポリアミック酸溶液の試料をフィルムにキャストし、このフィルム/板を循環型空気オーブン中で各々 100°C 、 200°C 及び 300°C で1時間加熱して、コポリアミック酸からそのコポリイミド形に変換した。コポリイミドフィルムのIRスペクトルは、 C=O イミド伸縮 (1787 及び 1733 cm^{-1})、芳香族 C—H (1603 cm^{-1})、 C—N イミド伸縮 (1362 cm^{-1})、 HOSO_2 酸 (1293 及び 1145 cm^{-1})、 SO_3 塩 (1256 及び 1029 cm^{-1}) 及びポリイミド (745 及び 721 cm^{-1}) に典型的な吸収を示した。 1683 及び 1545 cm^{-1} のポリアミック酸並びに 2609 cm^{-1} の HOSO_2 の OH に典型的なIR吸収はなかった。それにもかかわらず、 NaSO_3 基の一部は、継続する重合時に生成する遊離酸により HOSO_2 に変換されたようであった。

【0234】

6FDA/m-PDA/2, 4-NaDBSPAAの熱イミド化

低湿度チャンバー (<10パーセントの相対湿度) 内に置かれたモーター駆動のフィルムキャストテーブルを用いて、反応溶液の試料をガラス基板上に0.0

0.7インチの初期厚さの大きなフィルムにキャストした。得られた透明なコポリアミク酸フィルムを循環型空気オープン中で1時間、各々100、200、及び250℃で加熱して、赤色がかった褐色のコポリイミドフィルムを作製した。200℃の温度で起こると考えられる、得られたNaSO₃基の熱劣化を低減するために、300℃よりもむしろ250℃の最終温度を使用した。コポリイミドフィルムは、ガラス基板から取り外す時極小片に壊れ、コポリイミドの分子量がかなり低い徴候を示した。

【0235】

6FDA、m-ADA、及び2,4-NaDBS (6FDA/mPDA/2,4-NaDBSPI) からのコポリイミドの直接の合成

温度計、メカニカルスターラー、及びコンデンサー/窒素入口をはめたディーンスタークトラップを備えた3つ口のフラスコ中、m-クレゾール (50グラム) 及び無水トルエン (20グラム) 中の褐色のディスパージョン、4-NaDBS (7.47ミリモル) とm-PDA (8.01ミリモル) を窒素雰囲気下約150℃で加熱した。6FDA (15.49ミリモル) をこの熱ディスパージョンに添加すると、水がこの反応ディスパージョンから直ちに溜出し、トラップに集められた。褐色のディスパージョンの温度を徐々に約200℃迄上げ、200℃で7.5時間維持し、次に室温迄下げた。得られた暗褐色に着色した粘稠な反応混合物は、著しい量の結晶性物質を含有するディスパージョンであることが判明した。反応ディスパージョンのIRスペクトルは、C=Oイミド伸縮 (1781及び1723 cm⁻¹)、C-Nイミド伸縮 (1365 cm⁻¹)、SO₃塩 (1252及び1033 cm⁻¹)、及びポリイミド (738及び720 cm⁻¹) に典型的な吸収を示した。フィルム中のm-クレゾールの存在は、重複する吸収により、HOSO₂基が存在するかどうかの決定を妨げた。1683及び1548 cm⁻¹のポリアミク酸並びにHOSO₂のOH伸縮に典型的なIR吸収はなかった。IRデータは、この反応条件下で、あるスルホン酸ナトリウムコポリイミドが生成したことを示したが、溶液よりもむしろ結晶性ディスパージョンの存在は著しい量のジアミンがポリマー中に組み込まれなかったことを示唆する。

【0236】

これらの反応時に遭遇する始終変わらない問題は、最終生成物の低い分子量であった。上記の合成は、折り目をつけられるスルホン化ポリマーフィルムを提供しなかった。しかしながら、このポリマーのフラグメントは、パーオキシド試験により不変であり、1.13ミリ当量/g迄のIECを有する。

【0237】

重合に先立って2,4-NaDBSモノマーを更に精製することにより、高分子量ポリマーが得られると期待される。加えて、イソキノリンの重合触媒としての使用は、反応を加速するかもしれない。

【0238】

実施例7

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ を用いるビクトレックスR (V i c t r e x) ポリ (エーテルケトン) のスルホン化

次の実施例ではスルホン化手順IIを使用した。

【0239】

手順:

30.00g PEKポリマー (ビクトレックス[®]) を窒素下で270gの濃硫酸 (93.5重量%) 中に溶解し、頂部のメカニカルスターラーにより攪拌した。このポリマーを数日にわたって分散して、暗赤色の濃厚な溶液を作製した。

【0240】

176gのこの溶液を頂部のスターラー、 N_2 などを持った3つ口フラスコに入れておいた。このフラスコに、208.4gの発煙硫酸 (25.5重量%遊離 SO_3) を一定の攪拌と共に数分間で添加して、溶液を2重量%の遊離 SO_3 含量に上げた。得られた溶液を室温の水浴に浸して、温度をコントロールした。

【0241】

試料をほぼ1時間、3時間、及び16時間後に取り出し、脱イオン水で停止、沈殿させた。

【0242】

フィルムを作製するために、1及び3時間の生成物を脱イオン水により数回洗

浄し、中性のpHを得る迄はほぼ0.5M NaOH溶液中に一晩浸漬した。液をふき取り、真空オーブン中50℃で一晩置いた。乾燥した試料をNMPに溶解して、20重量%溶液を作製した。これは、60℃で一晩の加熱を必要とした。ほぼ6ミルのフィルムを新しくきれいにしたガラス板上でキャストした。2日間の乾燥後、脱イオン水中に浸すことによりフィルムを取り外した。

【0243】

水中にフィルムを浸漬（室温）することは、かなりの膨潤を引き起こして、白濁した、ゲル様の稠度を与えたが、1時間及び3時間の試料は溶解しなかった。引き裂き抵抗性を維持しながら、1時間の生成物のフィルムを水和及び脱水することができる。1時間のスルホン化PPSフィルムIECは、2.3ミリ当量/gと測定された。

【0244】

実施例8

97.5% H₂SO₄を用いたPPS/SO₂のスルホン化

以下の実施例ではスルホン化手順IIを用いた。

【0245】

VPIのジェームス・マクグラフ提供のPPS/SO₂ [ポリ（硫化フェニレンスルホン）の合成とキャラクタリゼーションを参照。Polymer Preprints 38(1), 1997, p. 109-112]。

【0246】

手順；

250mlの3つ首丸底フラスコにオーバーヘッドスターラーとN₂注入口を取り付け、添加用漏斗には93.5%硫酸を満たした。迅速に攪拌されている硫酸にPPS/SO₂ 25.00gを加えた。混合物は溶液が生成するまで室温で攪拌した（約1時間）。

【0247】

溶液が生成したら温度を約0℃まで下げ、23.0%発煙硫酸60gを30分間に渡って滴下添加した。

【0248】

・反応の最初の3.5時間、氷浴温度を維持した。 $T=0.5, 1.5, 2.0$ および3.0時間に一定分量を沈殿によって取り出した。反応混合物は脱イオン水中で沈殿させた。沈殿生成物は検知可能な程度にまで膨潤したように見えなかったため、残りの反応生成物を室温まで加温した。一定分量を $t=3:30, 4:30, 7:00$ および $8:20$ (室温で約4時間)に取り出した。

【0249】

生成物を脱イオン水で3回すすぎ、飽和炭酸水素ナトリウム中に塩基性になるまで浸漬し、脱イオン水で中性になるまで洗浄した。

【0250】

沈殿したポリマーを完全動的真空下にて 100°C で3時間乾燥させた後、スルホン化PPS/SO₂ポリマーの可溶化を試みた。ポリマー溶液は新しい無水NMPによって作成し、ソーダ石灰ガラス板上に厚さ2ミルとなるようにキャストした。新たにキャストしたフィルムは 100°C に予熱したレベル乾燥器に入れて、完全動的真空下にて1時間乾燥させた。約1時間(100°C で)乾燥させた後、乾燥器の温度を3時間にわたって徐々に 200°C まで上昇させた。 200°C に達したら乾燥器を停止させ、フィルムを室温まで徐冷した。ガラス板を脱イオン水に浮かせてフィルムを取り外した。

【0251】

PPS/SO₂フィルムを大雑把に観察すると、この材料は 0°C に維持された間には検知可能な程度までスルホン化されていないように見える(水中で煮沸した場合、わずかな寸法変化が見られた)。室温で反応させたPPS/SO₂サンプルは、スルホン化の徴候をいくらか示しているようである(沸騰水中で膨潤し、ゴム状の外観を示した)。

【0252】

IECスルホン化PPS/SO₂:

$T=8:20, 0.53\text{ meq. / g}$

吸水(重量%)スルホン化PPS/SO₂:

$T=8:20, 15\%$

反応時間を長くすれば、スルホン化PPS/SO₂サンプルのIECを増加さ

せることが可能なはずである。

【0253】

実施例9

ポリ（フェニルキノキサリン）のスルホン化

PPQは文献（たとえばMacromolecular Syntheses, 1974, vol. 5 p. 17を参照）で述べられているように、等モル量の芳香族ビスベンジルジケトンとビスーおージアミンをm-クレゾールおよびキシレンの1:1混合物に溶解させることによって調製した。得られたポリマーは、クロロホルムで希釈した後に大量のメタノール中で沈殿させて分離した。ポリマーはメタノールで十分に洗浄して真空乾燥させた。

【0254】

最初にこのポリマーを濃硫酸に溶解させ、次に十分な発煙硫酸を加えて系に残っている水（すなわち100% H_2SO_4 ）と反応させてスルホン化を行った。得られた溶液を絶えず攪拌しながら125℃まで加熱した。この温度にて、6時間にわたって一定分量を取り出した。各分量は水中で沈殿させて分離し、飽和炭酸水素ナトリウムに浸漬し、その後、脱イオン水で数回すすいだ。後のほうの分量のスルホン化は、極性溶媒系での溶解度が向上したことから推察された。一般にスルホン化PPQ（ナトリウム塩形）をキャストしたフィルムは丈夫で、しわになりやすく、水中で膨潤する。

【0255】

イオン交換能力（IEC）を決定するためにサンプルを分析した。以前述べた標準方法を用いて、以下のようにIECを測定した：

2時間生成物：2.75 meq. / g

4時間生成物：2.72 meq. / g

6時間生成物：2.77 meq. / g

このイオン伝導体を用いて作成したSPEMは以下の実施例17でさらに説明する。

【0256】

あるいは、PPQフィルムを完全に硫酸と化合させるために、50%硫酸溶液

に約2時間浸漬することもできる；その後300℃以上の温度で焼成して、硫酸アンモニウム塩を共有結合されたスルホン酸に変換する。この手順はPBIおよびPPQフィルムのスルホン化に使用されている。たとえば米国特許No. 4,634,530およびLinkousら、J. Polym. Sci., Vol. 86:1197-1199 (1998)を参照。

【0257】

実施例10

PBOおよびスルホン化Radel R（登録商標）を使用したSPEMの製造

ポリマー基材フィルムPBOと各種スルホン化ポリ（フェニルスルホン）からイオン伝導膜を製造した。使用した基材は、上の一般手順で説明したように押出し成形し、NMP内で溶媒交換したPBO膜であった。イオン伝導ポリマー（100,150%スルホン化Radel R（登録商標）-Na⁺形）は上で述べた実施例1に従って合成した。

【0258】

孔を破壊せずにNMP中で交換された細孔性PBOを、スルホン化Radel R（登録商標）ポリマーの5重量%NMP溶液に加えた。20時間以上した後、フィルムを取り出し、同じイオン伝導性ポリマーの20重量%（同じくNMP）溶液に加えた。室温（または75℃）で20時間以上放置した後、フィルムを取り出し、テンションリングで引き伸ばし、溶媒を乾燥させた（上で概説した一般手順を参照）。特に、スルホン化Radel R（登録商標）/PBOフィルムは低湿度チャンバ（<5%相対湿度）にて1～2日間乾燥させ、60℃以下から約200℃に加熱した乾燥器内で真空乾燥させた。

【0259】

すべての溶媒を膜から完全に抽出した後に、この複合膜をホットプレスすることが好ましい。ホットプレス操作によって、イオン伝導体の流動が促進され、均質な複合材料構造が生成される。無孔性Teflon（登録商標）シムを複合膜の各辺に置いた後、チタン製シムを置く。装置全体をプレスに装填し、以下のサイクルを実施した：

【0260】

【表10】

表10 高温ホットプレス

工程	温度	保持時間	力	ランプ速度
1	392°F	5分	1.0klb	15F/分
2	392°F	15分	28.3 klb	N/A
3	85°F	5分	28.3 klb	25 F/分

28.3キロポンドの力は1000psiのプレス圧に相当することに注意すること。

【0261】

この実施例によって作成されたSPEMはFMI 126-17P、FMI 126-17Q、FMI 126-17T、FMI 126-17Uであった。この手順によって作成したSPEMによって得られた各種結果については、表8を参照すること。

【0262】

実施例11

PBOおよびスルホン化Udel（登録商標）を使用したSPEMの製造
この実施例で作成したイオン伝導膜は、実施例10にかなり近い。

【0263】

使用した基材は、上の一般手順で説明したように押出し成形し、THF中で溶媒交換したPBO膜であった。イオン伝導ポリマー（75，85，100％スルホン化Udel（登録商標））は上で述べた実施例5に従って合成した。

【0264】

100％スルホン化Udel（登録商標）イオン伝導性ポリマーの複合SPEMの場合、THF中で交換した多孔性PBOフィルムを室温でポリマーの30重量％（THF）溶液内に入れた。12時間以上後にフィルムをテンションリングで引き伸ばし、低湿度チャンバ内で乾燥させた。以下に示す真空プレスによって、残りわずかな溶媒を除去した。

【0265】

【表11】

表11 上低温真空プレス

工程	温度	保持時間	力	ランプ速度
1	122°F	20分	2.9klb	15F/分
2	167°F	20分	2.9klb	15F/分
3	212°F	20分	2.9klb	15F/分
4	257°F	20分	2.9klb	15F/分
5	85°F	5分	2.9klb	25F/分

【0266】

2. 9キロポンドの力は100psiのプレス圧に相当する。フィルムは最終的に真空を加えずホットプレスし、以下に示すように複合構造を十分に強化した。

【0267】

【表12】

表12 下高温ホットプレス

工程	温度	保持時間	力	ランプ速度
1	317°F	30分	28.3klb	15F/分
2	85°F	----	28.3klb	25F/分

【0268】

28. 3キロポンドの力は1000psiのプレス圧に相当することに注意すること。

【0269】

75および85%スルホン化Udel（登録商標）イオン伝導性ポリマーの両方によって、複合SPEMを作成した。

【0270】

この実施例によって作成されたSPEMはFMI 539-22-1、FMI 539-22-2、FMI 539-22-3であった。この手順によって作成したSPEMによって得られた各種結果については、表8を参照すること。

【0271】

実施例12

可溶化Nafion（登録商標）1100EWを使用したSPEMの製造

本実施例のイオン伝導性膜は、実施例10のイオン伝導性膜に厳密に従って製

造した。

【0272】

使用した基材は、上の一般手順で説明したように押出成形し、水とアルコールの混合物（下記を参照）中で溶媒交換したPBO膜であった。使用したイオン伝導性ポリマーは、ソリューションテクノロジーから購入した可溶化Nafion（登録商標）（水とプロパノールの混合物中の10重量%）であった。PBOフィルムとの交換に使用した溶媒系はNafion（登録商標）溶液の溶媒系に似せて作成した。

【0273】

交換したフィルムを直接10重量%Nafion溶液中に入れて複合膜を作成した。12時間以上の後、上記のようにフィルムを取り出して、テンションリングで引き伸ばした。これらのフィルムを低湿度チャンバで24時間以上乾燥させた。複合膜の各辺に多孔性PTFEシムを置き、その後チタン製シムを置いて、残りわずかな溶媒を除去した。装置全体をプレスに装填し、以下のサイクルを実施した：

【0274】

【表13】

表13 上低温真空プレス

工程	温度	保持時間	力	ランプ速度
1	125°F	20分	2.9klb	15F/分
2	170°F	20分	2.9klb	15F/分
3	215°F	20分	2.9klb	15F/分
4	274°F	20分	2.9klb	15F/分
5	85°F	5分	2.9klb	25F/分

【0275】

2.9キロポンドの力は100psiのプレス圧に相当する。フィルムは最終的に真空を加えずホットプレスし、以下に示すように複合構造を十分に強化した。

【0276】

【表14】

表14 下高温ホットプレス

工程	温度	保持時間	力	ランプ速度
1	275°F	5分	1.0klb	15F/分
2	275°F	15分	28.3klb	N/A
3	85°F	5分	28.3lb	25F/分

【0277】

28.3キロポンドの力は1000psiのプレス圧に相当する。

【0278】

この実施例によって作成されたSPEMはFMI 126-16N、FMI 126-16Oであった。これらのSPEMによって得られた各種結果については、表8を参照すること。これらのフィルムより得られた低いIECとそれによる高い抵抗値は、複合構造におけるイオン伝導体の低い装填量の関数である。基材に吸収させる際にさらに高濃度のイオン伝導体溶液を使用すれば、説明した用途用の抵抗値の低い複合SPEMが生成することが予想される。これらのNafion（登録商標）ベースの複合膜の側方寸法の安定性は、（水和時に20%の平面寸法変化を示す）非支持のNafion（登録商標）117フィルムでは著しく向上した。PBO基材の例外的な強度を考えると、この複合膜の機械的特性は現在の最新式の燃料電池膜を十分に上回っている。

【0279】

実施例13

PBOおよびスルホン化Ultrason（登録商標）を用いたSPEMの製造

本実施例のイオン伝導性膜は、実施例10のイオン伝導性膜に厳密に従って製造した。使用した基材は、上の一般手順で説明したように押出し成形し、NMP内で溶媒交換したPBO膜であった。イオン伝導性ポリマー（75%スルホン化Ultrason精製-Na⁺形）は上で述べた実施例4に従って合成した。

【0280】

孔を破壊せずにNMP中で交換された細孔性PBOを、スルホン化Ultrasonポリマーの75%NMP溶液（8または12重量%）に加えた。12時間以上の後、フィルムを取り出し、テンションリングで引き伸ばし、溶媒を乾燥さ

せた（上で概説した一般手順を参照）。特に、スルホン化Radel R（登録商標）／PBOフィルムは低湿度チャンバ（＜5％相対湿度）にて1～2日間乾燥させ、60℃以下から140℃に加熱した乾燥器内で真空乾燥させた。

【0281】

【表15】

表15 低温真空プレス

工程	温度	保持時間	力	ランプ速度
1	125°F	20分	2.9klb	15F/分
2	200°F	20分	2.9klb	15F/分
3	275°F	20分	2.9klb	15F/分
4	390°F	20分	2.9klb	15F/分
5	85°F	-----	2.9klb	25F/分

【0282】

2. 9キロポンドの力は100psiのプレス圧に相当する。フィルムは最終的に真空を加えずホットプレスし、以下に示すように複合構造を十分に強化した。

【0283】

すべての溶媒を膜から完全に抽出した後、この複合材料をホットプレスすることが好ましい。ホットプレス操作によって、イオン伝導体の流動が促進され、均質な複合材料構造が生成される。無孔性Teflon（登録商標）シムを複合膜の両辺に置いた後、チタン製シムを置く。装置全体をプレスに装填し、以下のサイクルを実施した：

【0284】

【表16】

表16 高温ホットプレス

工程	温度	保持時間	力	ランプ速度
1	390°F	15分	28.3klb	15F/分
2	85°F	5分	28.3klb	25F/分

【0285】

28. 3キロポンドの力は1000psiのプレス圧に相当することに注意すること。

【0286】

この実施例によって作成されたSPEMはFMI 126-08E、FMI 126-08Fであった。この手順によって作成したSPEMによって得られた各種結果については、表8を参照すること。

【0287】

実施例14

キャストPBOおよびスルホン化Radel R（登録商標）を使用したSPEMの製造

イオン伝導性膜は実施例13で上述したように、一般手順で列挙されているフィルムキャスト技法によって得られた細孔性PBO基材を使用して製造できる。これらのフィルムは凝析およびすすぎの後、水からNMPに溶媒交換した。これらの細孔性膜はイオン伝導性溶液（NMP中、5-10重量%）中に入れ、1日以上かけて平衡にする。イオン伝導性溶液にいったん浸漬した後、フィルムをテンションリングにはめ、溶媒を乾燥させる。スルホン化Radel R（登録商標）／キャストPBOフィルムの場合、サンプルは最初に室温にて低湿度チャンバで1日以上乾燥させ、次に200℃で真空乾燥させた。

【0288】

膜からすべての溶媒を乾燥させた後、複合構造は実施例10と似た方法を用いてホットプレスした。この実施例によって作成されたSPEMはFMI 126-AY1、FMI 126-82BEおよびFMI 126-d91BOであった。この手順によって作成したSPEMによって得られた各種結果については、表8を参照すること。

【0289】

実施例15

細孔性ポリ（スルホンエーテル）基材およびNafion（登録商標）1100EWイオン伝導体を使用したSPEMの製造

ポリ（スルホンエーテル）より成る、細孔径0.02ミクロン、有孔率80%（空洞体積）の市販の細孔性膜はメンテックより入手した（BTS-80）。この細孔性膜をNafion（登録商標）1100EW溶液（水／アルコール溶媒

）に浸漬した。脱気して孔を完全に満たすために、溶液およびフィルムに真空を加えた。その後、フィルムを溶液から取り出して、真空乾燥させた（約100℃まで）。このプロセスを2回以上繰返し、毎回フィルムを溶液に入れ、真空脱気し、溶媒を乾燥させた。最後に、飽和炭酸水素ナトリウム溶液に浸漬させて、イオン伝導性成分をナトリウム塩の形で加え、繰返しすすいだ後に真空乾燥させた。上の方法を用いて作成したSPEMの特性は、表8のFMI 126-79Bに示されている。

【0290】

実施例16

スルホン化PPSUの架橋

イオン伝導性ポリマーは、ICP安定性を向上させるために酸(H⁺)の形で架橋させることができる。通常、架橋は(IPCの炭化を起こす)酸素を系から除くために、真空中で行う。たとえば、SPPSUを200、225および250℃の温度に予熱した真空乾燥器内で最高8時間架橋させた。このような条件下でサンプルはIECがやや低下し(～10%)、長期安定性がわずかに向上した(過酸化物試験)。さらに厳しい条件を用いて、サンプルを250℃の完全真空内に20時間以上放置した。少なくとも32時間加熱するまで、過酸化物試験によってSSPSU架橋フィルムとSSPSU対照フィルムの大きな違いは見られなかった。250℃で32時間および72時間架橋させたSSPSUフィルムは、過酸化物加速寿命試験中にもフィルムの完全性を維持した。これらの試験サンプルのIECは著しく低下した。特に32時間サンプルでは63%(1.90から0.69meq./g)、72時間架橋SPPSUフィルムでは73%(1.90meq./gから0.51meq./g)の損失が計算された。SO₃H酸基の多くがポリマー鎖間に芳香族スルホン(Ar-SO₂-Ar)架橋を形成することが予想される。この傾向により、スルホン化ポリマーの架橋(H⁺形)は、膜の長期安定性を向上させるために使用できることが確認される。

【0291】

実施例17

PBOおよびスルホン化PPQを用いたSPEMの製造

PBOポリマー基材とスルホン化PPQからイオン伝導性膜を製造した（実施例9を参照）。製造の一般手順は実施例10に非常に良く似ている。本実施例によって作成されたSPEMの特性は表8に示す（FMI 167-28DL）。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、本発明の複合膜の1つのタイプの調製またはその方法を例示する概略図である。

【図2】

図2は、本発明による、Nafion（登録商標）／PBO、スルホン化Radel R（登録商標）／PBO、およびスルホン化スルフィドスルホン／PBOのICP／PBOの%乾燥時負荷量対初期ICP溶液wt%のグラフを示す。

【図1】

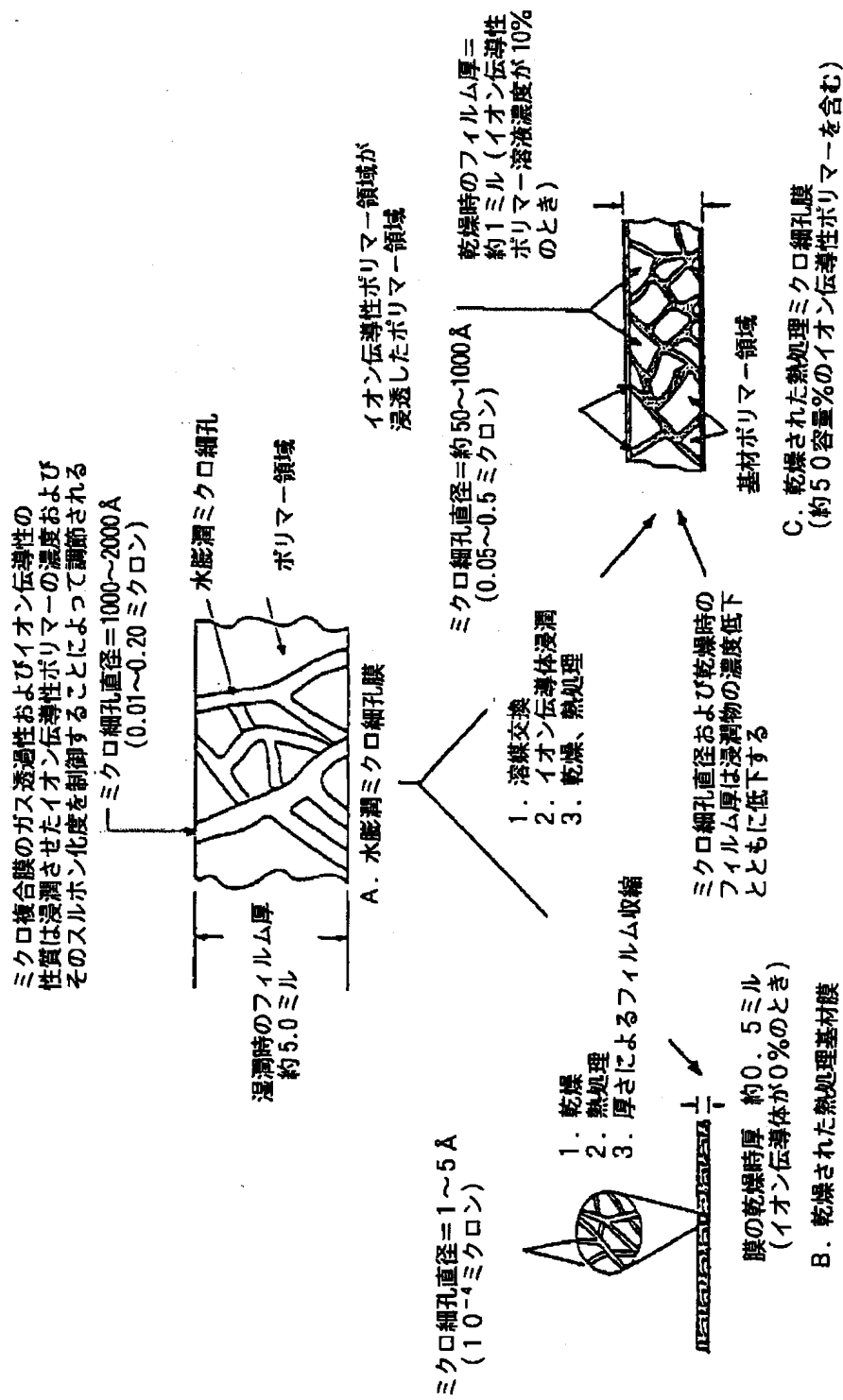


FIG. 1

【図2】

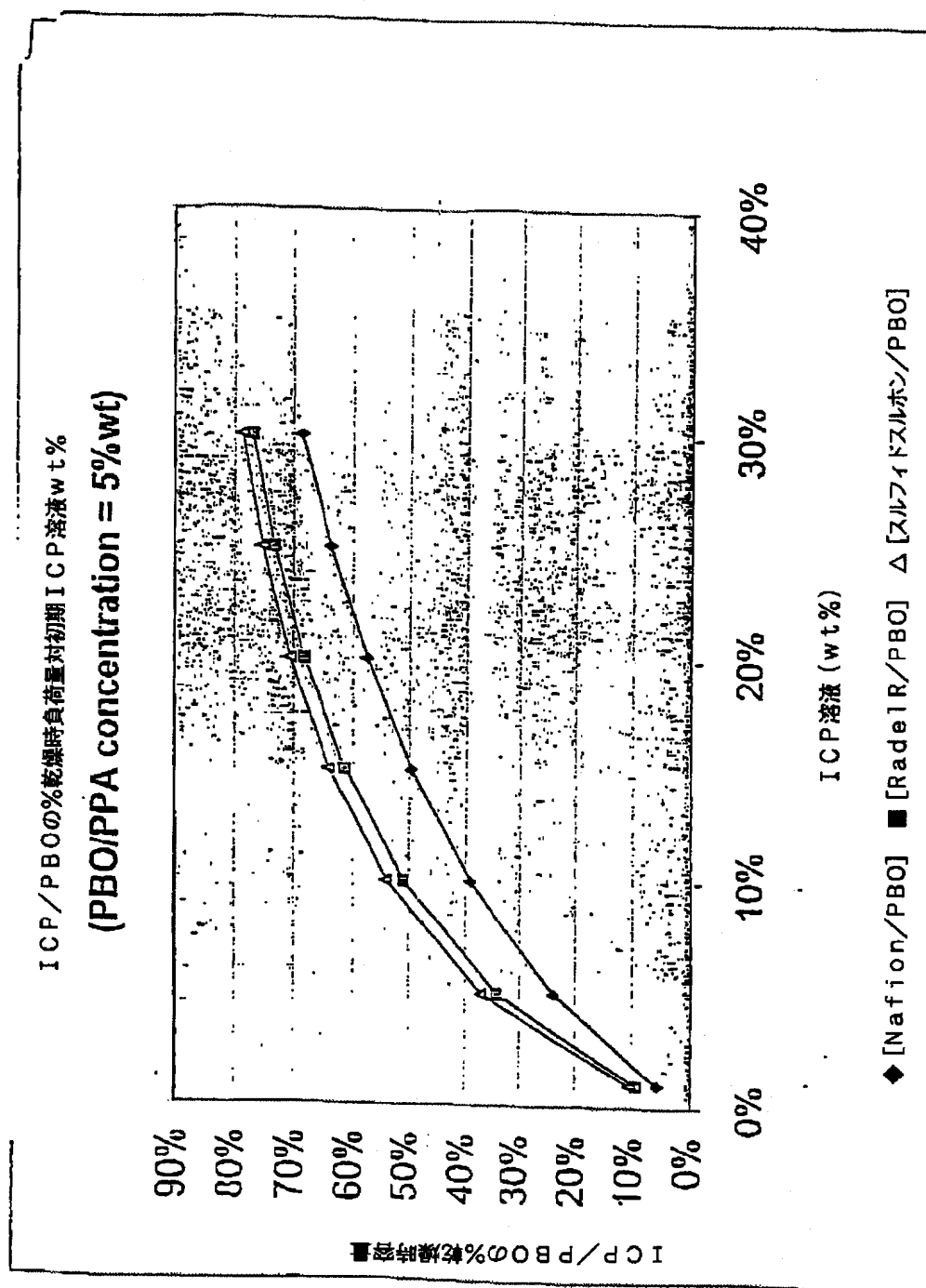


FIG. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US99/19476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : H01M 6/18

US CL : 429/305,306

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 429/305,306

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
None

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EAST

search terms: solid polymer electrolyte, SPEM, ion-conducting material

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97/24777 A1 (CABASSO et al) 10 July 1997, whole document.	1-9, 13-23, 30-43, 48-50
Y	US 4,845,150 A (KOVAK et al) 04 July 1989, col. 2, col. 6, lines 61-66, col. 7, col. 8.	1-33, 39-43, 48-50
X	US 5,403,675 A (OGATA et al) 04 April 1995, col. 3, line 10 to col. 4, line 30, col. 6, line 1 to col. 7, line 65, col. 9, line 35 to col. 11, line 68 and the Examples.	1-33, 39-43, 48-50
X	US 5,525,436 A (SAVINELL et al) 11 June 1996, col. 2, line 51 to col. 4, line 60, col. 7, line 45 to col. 8 line 65, Table III.	1-33, 39-43, 48-50
Y	US 5,547,551 A (BAHAR et al) 20 August 1996, col. 1, col. 4, lines 5-42, col. 5-6.	1-50

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 MARCH 2000

Date of mailing of the international search report

17 APR 2000

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

LAURA WEINER
Telephone No. (703) 308-0651

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/19476

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Please See Extra Sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒

No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US99/19476

BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING

This ISA found multiple inventions as follows:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

Group I, claim(s) 1-35, 37-50, drawn to a composite solid polymer electrolyte membrane and devices containing the membrane, a fuel cell comprising the membrane and the method of producing the membrane.

Group II, claim(s) 36, drawn to a method of performing sulfonation reaction.

The inventions listed as Groups I-VI do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

Special technical feature for Group I is a solid polymer electrolyte membrane for a device comprising a porous polymer substrate interpenetrated with an ion conducting material which is stable to temperatures of at least 100 degrees C.

The Special technical feature for Group II is performing a sulfonation reaction.

Group I and Group II do not have the same special technical feature, therefore holding of Lack of Unity of Invention is proper.

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
B 0 1 D 71/66		B 0 1 D 71/66	5 H 0 2 1
71/68		71/68	5 H 0 2 6
B 2 9 C 41/24		B 2 9 C 41/24	
C 0 2 F 1/44	Z A B	C 0 2 F 1/44	Z A B E
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	
H 0 1 B 13/00		H 0 1 B 13/00	Z
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P
8/02		8/02	P
// B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, B J, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K E, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), E A(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T J, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, G M, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, N O, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW			
(72) 発明者	コバー, ロバート・エフ		
	アメリカ合衆国、マサチューセッツ・		
	02093、レンサム、ビーチ・ストリート・		
	203		
(72) 発明者	オースナー, ポール		
	アメリカ合衆国、マサチューセッツ・		
	02472、ウオータータウン、ウォルサム・		
	ストリート・ナンバー・9・100		
(72) 発明者	ランドロー, ネルソン		
	アメリカ合衆国、マサチューセッツ・		
	01752、モールバラ、ビー・オー・ボツク		
	ス・625		
(72) 発明者	ルービン, レスリー・エス		
	アメリカ合衆国、マサチューセッツ・		
	02161、ニュートン、パーカー・アベニュー・114		

Fターム(参考) 4D006 GA13 GA17 GA18 GA25 GA41
KA31 KB01 MA06 MA22 MB15
MC44X MC47X MC51X MC54X
MC61X MC62X MC63X MC74X
MC75X MC79X NA05 NA34
NA36 NA45 PB08 PC80
4F071 AA30 AA51 AA60 AA62 AA63
AA64 AA69 AD03 AF37 AH15
BA01 BA02 BB02 BB06
4F205 AA32 AA33 AA36 AA40 AA49
AE03 AG20 AH33 AH81 GA07
GB02 GC06 GE22 GE24 GF01
GN22 GW31 GW38
4J002 CE001 CH071 CH072 CH091
CH092 CM041 CM042 CN011
CN021 CN031 CN032 GQ02
5G301 CD01 CE01
5H021 BB05 BB09 BB12 CC02 EE01
EE02 EE10 EE15 EE18 EE25
EE26 HH00 HH03 HH06
5H026 AA06 AA08 CX05 EE17 EE19
HH03 HH04 HH06 HH08